



***Facultad
de
Ciencias***

**CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
NANOESTRUCTURADOS DE CARBONO DE
ORIGEN NATURAL**

**(Characterization of nanostructured carbon
compounds of natural origin)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

Autor: Marco Antonio Melgarejo Aragón

Director: Ignacio Hernández Campo

Octubre - 2020

Índice

<i>Agradecimientos</i>	III
<i>Resumen</i>	I
<i>Lista de abreviaturas</i>	III
1. Introducción	1
1.1. Notas introductorias sobre las nanoestructuras de carbono	1
1.2. Muestra natural	1
1.3. Propósitos principales y estructura de trabajo	2
2. Fundamento teórico	3
2.1. Materiales de carbono	3
2.1.1. Alotropía	4
2.1.2. Descripción estructural de los alótropos	4
2.1.3. Relación de la estructura con los enlaces mediante la hibridación	6
2.1.4. Formas transicionales de los alótropos del carbono. Materiales gráfiticos y no grafiticos.	7
2.2. Reducción y oxidación química	9
2.2.1. Estructuras gráficas oxidadas	9
2.3. Puntos cuánticos de carbono	10
2.3.1. Propiedades	10
2.3.2. Métodos de obtención	12
2.3.3. Aplicaciones	13
2.4. El carbón mineral	14
2.4.1. Clasificación según su rango	14
3. Procedimiento experimental	16
4. Resultados y análisis	22
4.1. Muestra bajo microscopio	22
4.2. Sobrenadante	23
4.2.1. Espectroscopía Raman	23
4.2.2. Rayos X	26
4.2.3. Luminiscencia	27
4.3. Parte decantada	30
4.3.1. Rayos X	30
4.4. Parte centrifugada	31
4.4.1. Rayos X	31
5. Conclusiones	34
6. Apéndice	35

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a todas las personas que me han ayudado a sacar adelante muchas horas de trabajo, constancia, esfuerzo y siempre con mucha ilusión necesarias para realizar este proyecto .

En primer lugar dirigirme a mi tutor Ignacio Hernández, por su paciencia, sus reflexiones, su buen trato y haber confiado tanto en mí en todo momento. Ha sido un placer poder trabajar usted.

También, me gustaría agradecer a mi familia, que me ha apoyado y comprendido en todo momento de las etapas que supone la realización de este trabajo.

Resumen

Se ha estudiado la presencia de compuestos nanoestructurados de carbono, mediante técnicas de espectroscopía Raman, de difracción por rayos X y de luminiscencia, en una muestra de origen natural, la cual tuvo su proceso de formación en una zona vegetal localizada en una cuenca hidrográfica, encontrándose puntos cuánticos de carbonos. Este estudio se ha realizado en el sobrenadante obtenido de la muestra al haber sido previamente digerida con un ácido débil y centrifugada. Antes de la centrifugación se decantó una parte de la muestra, la cual resultó estar compuesta principalmente por cuarzo en un estudio por difracción de rayos X. Esta última técnica también se aplicó en la parte depositada de la difracción, obteniéndose resultados compatibles con la presencia de cuarzo, grafito y de arcillas.

Palabras clave: Nanoestructuras de Carbono, Difracción de Rayos X, Luminiscencia, Espectroscopía Raman, Puntos Cuánticos de carbono, Grafito, Carbón Natural.

Abstract

The presence of nanostructured carbon compounds has been studied by means of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and luminescence techniques, in a sample of natural origin, which had its formation process in a plant zone located in a drainage basin, finding carbon quantum dots. This study was carried out on the supernatant obtained from the sample as it had been previously digested with a weak acid and centrifuged. Before centrifugation, a part of the sample was decanted, which turned out to be composed mainly of quartz in an X-ray diffraction study. This last technique was also applied to the deposited part of the diffraction, obtaining results compatible with the presence of quartz, graphite and clay.

Keywords: Carbon nanomaterials, X-Ray Diffraction, Luminescence, Raman Spectroscopy, Carbon Quantum Dots, Graphite, charcoal.

Lista de abreviaturas

CDs	Puntos a base de carbono (<i>Carbon-based Dots</i>)
CNMs	Nanomateriales de carbono (<i>Carbon Nanomaterials</i>)
CQDs	Puntos cuánticos de carbono (<i>Carbon Quantum Dots</i>)
ECL	Luminiscencia electroquímica (<i>Electrochemiluminescence</i>)
FLGNRs	Nanocadenas de pocas capas de grafeno (<i>Few-Layer Graphene NanoRibbons</i>)
FWHM	Anchura a media altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
GO	Óxido de grafeno (<i>Graphene Oxide</i>)
GQDs	Puntos cuánticos de grafeno (<i>Graphene Quantum Dots</i>)
MWCNTs	Nanotubos de grafeno de muchas capas (<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>)
PL	Fotoluminiscencia (<i>Photoluminescence</i>)
QD	Punto cuántico (<i>Quantum Dot</i>)
rGO	Óxido de grafeno reducido (<i>reduced Graphene Oxide</i>)
semi-QDs	Puntos cuánticos semiconductores (<i>semiconductor Quantum Dots</i>)
SWCNTs	Nanotubos de grafeno de pocas capas (<i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>)

1. Introducción

1.1. Notas introductorias sobre las nanoestructuras de carbono

Desde el hallazgo del fullereno C_{60} , las nanoestructuras de carbono (CNMs, *Carbon Nanomaterials*) han destacado, debido a sus fascinantes propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas [1]. Siendo propuestas, por ejemplo, como candidatos para la fabricación de materiales muy ligeros de alto rendimiento [2, 3]. Entre ellas se encuentra al grafito en muchas de sus variadas representaciones nanométricas, las cuales son las más interesantes en este trabajo, sobre todo, los puntos cuánticos de carbono (CQDs, *Carbon Quantum Dots*), un tipo de puntos a base de carbono (CDs, *Carbon-based Dots*).

Uno de los grandes retos de la ciencia actual consiste en encontrar un método de síntesis de los CDs a gran escala para su explotación industrial [4]. Los métodos existentes hoy en día no son viables para dicho fin dado su gran coste o su dificultad para obtenerlo. Aunque recientemente, se ha descubierto que, mediante una serie de tratamientos simples, se pueden obtener CNMs a partir del carbón natural [4, 1, 5, 6, 7], lo cual supondría una fuente muy abundante y barata.

1.2. Muestra natural

El proceso de formación la muestra empezó hace millones de años, localizado en una zona de vegetación muy cercana al cauce de un río. A lo largo de dichos años, se fueron acumulando materiales de forma estratificada, una capa horizontal inorgánica seguida de otra, a la que se llamará orgánica a lo largo de este trabajo por su procedencia. Las capas inorgánicas fueron formadas por la disposición de sedimentos como arenas y arcillas que han sido arrastrados debido a las sucedidas crecidas del río y sus consiguientes salidas de su cauce hacia una zona vegetal. Con el avance del tiempo, estas capas inorgánicas, se fueron consolidando, formando rocas sedimentarias, como las arcillas. La capa carbonácea se forma por la acumulación de materia orgánica, tales como plantas o animales muertos, que queda enterrada por otro estrato inorgánico y luego de otro orgánico, según vayan sucediendo las inundaciones a lo largo de miles de años. Por las condiciones a las que se ve sometida (se darán detalles más adelante), esta capa queda carbonizada, obteniéndose en este caso carbón bituminoso. Estas estructuras naturales basadas en compuestos orgánicos se carboniza reduciéndose (disminuyen su valencia, tendiendo a menor número de enlaces) hacia compuestos más o menos puros de carbono.

El mayor interés en el presente trabajo, es el de encontrar en la muestra nanoestructuras tales como CQDs, mediante técnicas aprendidas durante mi trayecto en el grado, muy importantes en la Física del Estado Sólido, como la difracción de rayos X, la espectroscopía Raman y de lumiscencia. El procedimiento experimental seguido es parecido al de Dong *et al.* (2014) [1], salvo el tratamiento de digestión que se hará con un ácido mucho más débil. La diferencia que supone esto es que el ácido usado en este trabajo no es tan fuerte como para extraer CNMs del carbón bituminoso, si no que se pretenden extraer CNMs que se pueden haber formado en el interior de planos de las arcillas.

El presente trabajo supone la finalización de mi grado en Física, poniendo en él diversos conocimientos adquiridos en estos estudios, tales como conceptos básicos de estructuras cristalinas, de física molecular y de física atómica, y los procedimientos experimentales 2 nombrados anteriormente.

1.3. Propósitos principales y estructura de trabajo

Como se dijo antes, el propósito principal es estudiar la presencia de CNMs en la muestra, además de su completa caracterización.

Se conoce de antemano por parte de los geólogos, los cuales proporcionaron la muestra natural, que esta se divide principalmente de dos partes:

- Parte inorgánica compuesta, compuesta sobre todo por sedimentos fluviales de tipo arcillas.
- Parte carbonácea o parte orgánica, en donde se pretenden encontrar los CNMs. La parte bituminosa (o del carbón bituminoso) y los CNMs.

La estructura de trabajo se puede dividir en los siguientes pasos:

1. Decantado

Primero, se quiere separar de la muestra la parte gris, que supone el cuarzo, lo más pesado, por decantación.

2. Centrifugado

Luego, la muestra será sometida a un proceso de centrifugación en agua, habiéndose digerido previamente con una disolución concentrada con un ácido débil como soluto.

3. Diferenciación

Con el centrifugado, quedarán separadas una parte líquida y una sólida. En la parte líquida quedarán flotando los compuestos los compuestos más ligeros, a todos estos compuestos se les llama sobrenadante. Los compuestos inorgánicos suelen ser los más densos por lo tanto no se espera su presencia en el sobrenadante, sino la parte depositada. En esta otra parte, se podrán distinguir visualmente dos partes bien diferenciadas. Una muy oscura situada en la segunda mitad superior, perteneciente al carbón bituminoso. Y otra un poco más clara, que supone predominantemente la parte inorgánica, con restos de estructuras de carbono más densas.

4. Análisis de la muestra

En la parte arcillosa o inorgánica, se quiere llevar a cabo la identificación de sus compuestos mediante rayos X. La parte orgánica depositada también será analizada con difracción de rayos X.

En cuanto al sobrenadante, se pretende realizar estudios de espectroscopía Raman y de su luminiscencia para la búsqueda de los CQDs, en concreto, la realización de un mapeado del espectro emisión-excitación. La señal obtenida en la luminiscencia podrían ser cualquier compuestos orgánico fotoluminiscente, es decir, no tienen por qué ser CNMs. Pero con la espectroscopía Raman se puede confirmar la presencia de estas estructuras de carbono, y estas últimas tienen que ser nanométricas ya que la luminiscencia, como se verá más adelante, es una característica solo de los nanomateriales. Además, se someterá a difracción RX para corroborar la presencia de estructuras de carbono.

2. Fundamento teórico

2.1. Materiales de carbono

El carbono elemental es el único que se puede encontrar en diversas configuraciones estructurales formando un sólido, desde tridimensionales (3D) hasta cero dimensionales (0D) [4], es decir, es un material polimórfico en el sentido cristalográfico, aunque se conocer también a estos materiales como alótropicos. Estas formas se clasifican de forma sencilla mediante su tipo de enlace químico entre átomos, es decir, mediante su tipo de hibridación [8].

Teoría de orbitales híbridos

Para explicar la relación de las estructuras y las propiedades de enlace atómicos en los materiales de carbono (y generalmente en cualquier sólido cristalino) se usa, muy a menudo, el concepto de orbitales híbridos. El modelo sencillo de hibridación de los orbitales atómicos fue propuesto por Linus Pauling en 1931, con la suposición de que al estar dos o más niveles a energías lo suficientemente cercanas se puede considerar una mezcla efectiva de sus funciones de onda en el momento de establecerse enlaces con otros átomos ya sea para formar moléculas o sólidos [4].

En el caso del átomo de carbono libre, que es el único elemento presente de forma ideal en los alótropos anteriormente nombrados, se tiene una configuración electrónica (resultante de las reglas de Hund [4]): $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Los electrones del nivel 1s están muy ligados y no juegan ningún papel en el enlazamiento; sin embargo los dos electrones que conforman una capa cerrada en el nivel 2s si intervienen en la unión de los átomos, ya que se encuentran muy cerca en energía a los de capa abierta del nivel 2p comparada con las energías establecidas en dichas uniones, en otras palabras, el estado energético global de la estructura al formarse los enlaces es mucho menor que el del átomo sin enlazar (átomo de carbono aislado). Con ello, el carbono en el estado fundamental pasa al estado excitado en el cual se forman los orbitales híbridos a partir de los orbitales puros [9], como se puede observar en la Fig. 1. Por tanto, a la mezcla del estado del electrón en el nivel 2s con uno, dos o tres electrones del nivel 2p se conoce como hibridación sp , sp^2 y sp^3 respectivamente. En la Fig. 1 también se pueden ver dichas hibridaciones.

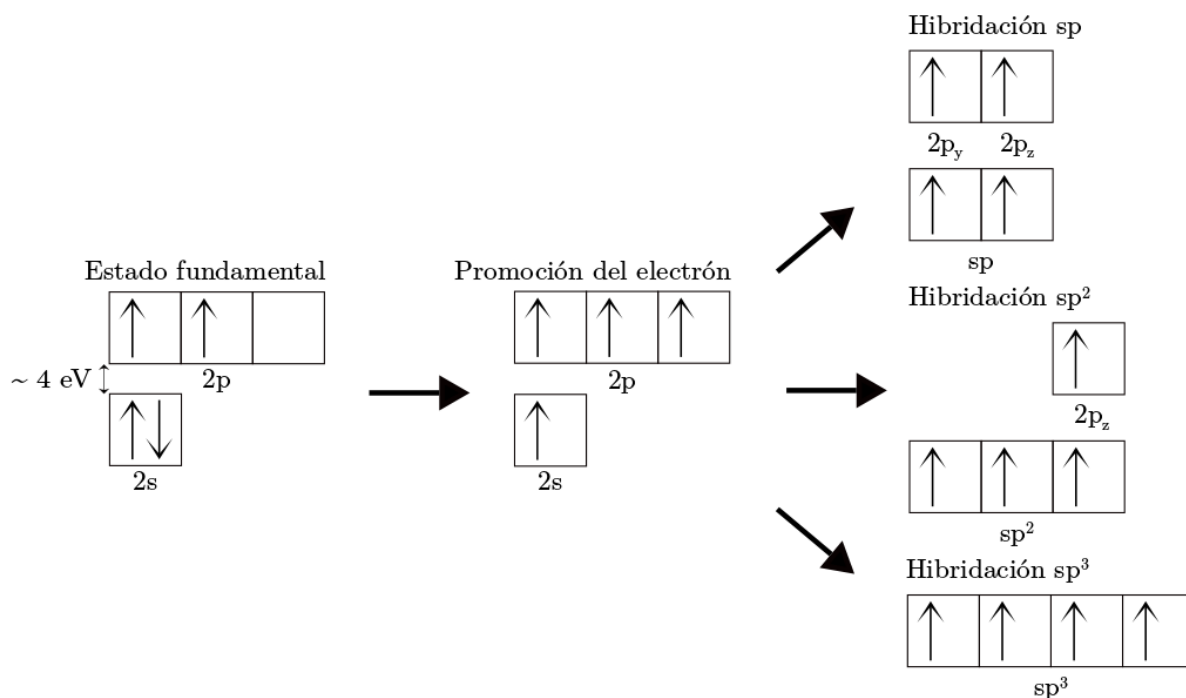


Figura 1: Diagrama explicativo sobre la hibridación. A la izquierda del todo se muestra en cajas los estados electrónicos de la capa L perteneciente al carbono aislado (inestable en sólidos), al centro, la promoción de un electrón desde la subcapa 2s a la 2p haciendo posible una de las hibridaciones que se muestran a la derecha.

Adaptado de la Ref.[4].

2.1.1. Alotropía

Según el tipo de hibridación, se consideran tres formas alotrópicas del carbono. La primera concierne al diamante, con hibridación sp^3 , la segunda, al grafito (o el grafeno), con hibridación sp^2 , y la última, al carbino, con hibridación sp^1 (o sp). Las demás formas de carbono elemental se conocen como formas transicionales de los alótropos del carbono [8], que suponen mezclas de enlaces híbridos puros, entre ellos se encuentran el carbón amorfo, los fullerenos y los nanotubos de carbono. Estas formas nombradas se detallan a continuación.

2.1.2. Descripción estructural de los alótropos

El diamante tiene un sistema cristalográfico cúbico centrado en las caras (fcc) con dos átomos de carbono de motivo, uno en $[0\ 0\ 0]$ y otro en $[1/4\ 1/4\ 1/4]$ en su celda convencional. El parámetro de dicha celda es de $3.57\ \text{\AA}$ [10].

El grafito, por lo que se conoce hasta ahora, posee de forma natural dos configuraciones distintas, conocidas como alfa y beta [4, 11]. Ambas poseen una estructura en capas con carbonos en disposición hexagonal con una separación de $0.142\ \text{nm}$, conociéndose a una sola capa como grafeno, y una distancia interplanar de $3.35\ \text{\AA}$ [4].

El grafito alfa, que es una estructura estable [4], tiene un apilamiento de sus capas con patrón ABAB (ver Fig. 1b), lo que significa que en una capa los centros de los hexágonos formados por los átomos se encuentran en las posiciones A y los de la siguiente capa se encuentran en las posiciones B y así sucesivamente, presentando un sistema cristalográfico hexagonal [12]. El grafito beta, en cambio, se encuentra en un estado metaestable; aunque no difiere mucho del alfa en cuanto a sus propiedades físicas. La única diferencia es que tiene una configuración ABCABC (ver Fig. 2c), con lo que después de las capas A y B sigue una capa C, es decir, con los hexágonos centrados en las posiciones C (ver Fig. 2a). Con ello, el grafito beta posee un sistema romboédrico [13].

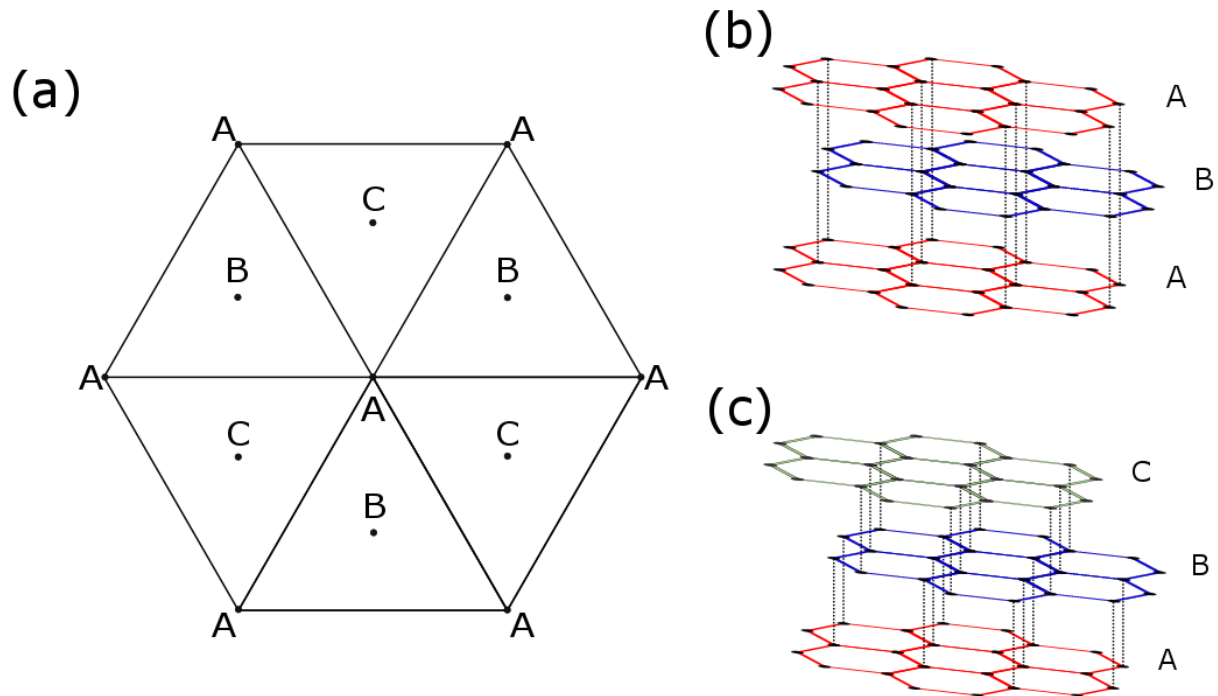


Figura 2: Esquema de posiciones de los carbonos según la capa que ocupan (a), patrón de capas seguido en el grafito alfa (b) y en el grafito beta (c). Adaptado de las Ref. [12] y [13].

Según estudios, el grafito natural contiene entre un 15 % y un 20 % del grafito tipo beta [4].

Cabe nombrar también, al grafito turbostrático, el cual no posee un patrón de apilamiento entre planos, con lo que sus interacciones son más débiles, suponiendo un aumento de la distancia interplanar, con distancias de más de 3.42 Å [9], dada esta característica física, tiene propiedades parecidas al grafeno.

En cuanto al carbino, es una cadena de carbono monoatómica de longitud variada, su distancia interatómica no es constante y depende del número de átomos que contenga. Siendo mayor su distancia de enlace en los extremos mayor que lejos de ellos [14].

La naturaleza de los enlaces de estas estructuras se pueden explicar mediante sus hibridaciones correspondientes.

2.1.3. Relación de la estructura con los enlaces mediante la hibridación

Se muestra en la Fig. 3 el proceso de hibridación de los orbitales mediante el cual adoptan una geometría determinada para minimizar la repulsión entre sus electrones. Los orbitales híbridos forman fuertes enlaces σ , mientras que los orbitales p sin hibridar forman enlaces más débiles tipo π [4, 9].

En la hibridación sp^3 se obtienen cuatro orbitales híbridos sp^3 en disposición tetraédrica. Este tipo de hibridación se encuentra en el diamante, con el que adopta una estructura 3D al enlazarse con otros carbonos, sus orbitales forman un ángulo de $109^\circ 28'$. Todos sus enlaces son de tipo σ , en varias direcciones y de forma localizada, con ello logra tener la gran dureza que lo caracteriza.

Mientras, en la hibridación sp^2 se forman tres orbitales híbridos sp^2 , dispuestos en un plano separados entre ellos con un ángulo de 120° , quedando un orbital p puro sin hibridar perpendicular a dicho plano. El grafeno posee esta hibridación, adoptando con ella su estructura bidimensional (2D) característica, con enlaces tipo σ , localizados, en el plano y enlaces tipo π , deslocalizados, entre los orbitales p de los carbonos vecinos, siendo un doble enlace. El grafito consta de varias capas de grafeno unidas por débiles fuerzas de van der Waals.

Finalmente, en la hibridación sp los dos orbitales híbridos están separados por un ángulo de 180° , con lo que forman una cadena lineal con enlaces σ . El carbino tiene hibridación tipo sp , haciendo posible su estructura unidimensional (1D).

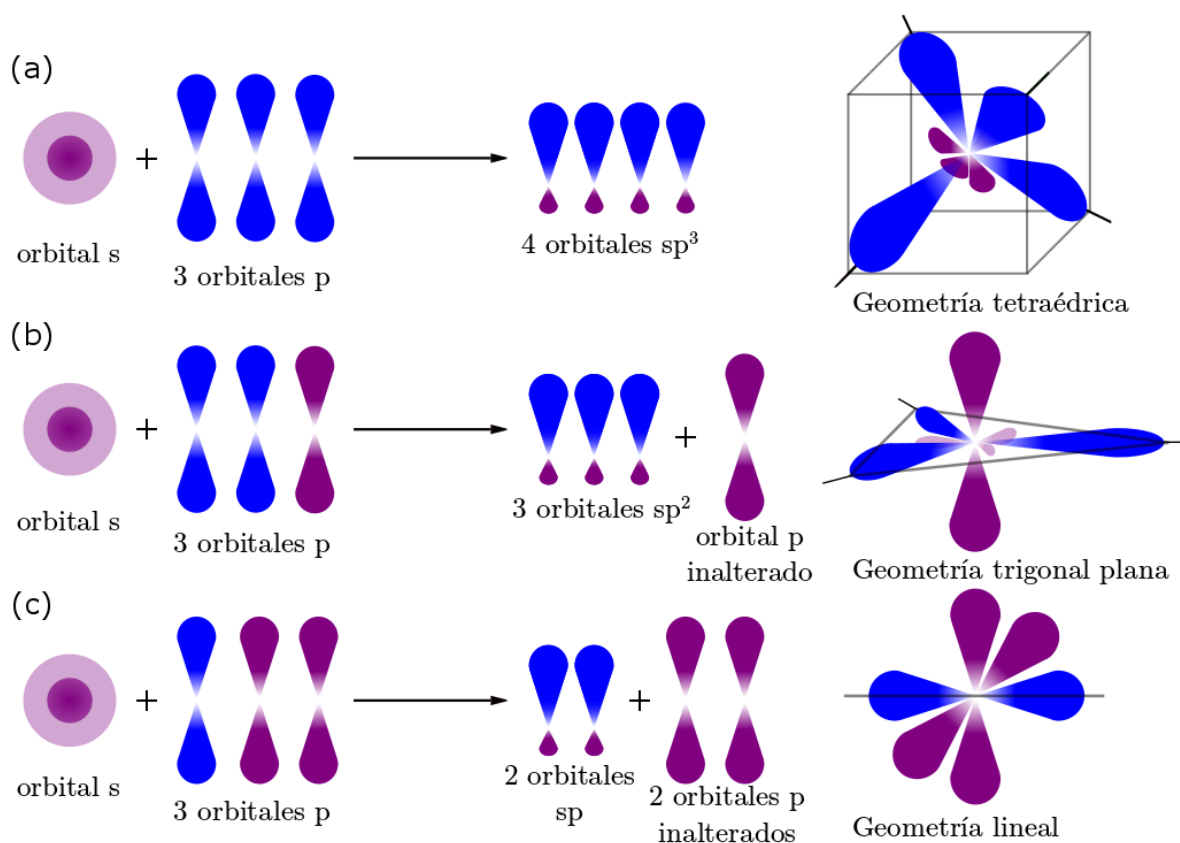


Figura 3: Ilustración de la densidad de carga electrónica (en forma de orbitales) para un átomo de carbono según su hibridación. Los orbitales híbridos se muestran en colores mixtos de azul y morado, donde el azul viene de los orbitales p que tienen lugar en dicha hibridación y el morado del orbital s. Los orbitales p inalterados (sin hibridar) se muestran de color morado en su totalidad. La hibridación sp^3 , sp^2 y sp dan lugar a una geometría tetraédrica, trigonal plana y lineal respectivamente. Adaptado de las Ref. [4] y [9].

2.1.4. Formas transicionales de los alótropos del carbono. Materiales gráfiticos y no grafiticos.

Muchas estructuras de carbono poseen más de un tipo de hibridación, como el carbón amorfo, que tiene los tres tipos de enlaces híbridos y además contiene otros elementos distribuidos de forma aleatoria con estados de hibridación intermedios. Por tanto el carbón amorfo no tiene estructura cristalina.

La mayoría de sólidos carbonosos que tiene los tres tipos de hibridación (como el negro de carbón, el carbón activado, el carbón natural, carbono vítreo, carbón vegetal, fibra de carbono...) posee mayor proporción de átomos del carbono con hibridación sp^2 [8]. Debido a esto se las suele relacionar con la estructura del grafito. Un material considerado como grafito (o grafitico) tiene que tener las capas de grafeno paralelas entre ellas con periodicidad a largo alcance, como se definió anteriormente.

Si no tiene una estructura cristalina como la del grafito se considera material no grafitico, este puede ser grafitizable (al someterlos a temperaturas mayores de 2500 K en un proceso conocido como grafitización [4]) o no grafitizable [8]. Estos últimos no pueden ser grafitizables (ver Fig.4a) porque presentan enlaces sp^3 entre capas de grafeno de forma que quedan entrelazadas entre ellas en diversas direcciones, consiguiendo también con ello una gran dureza mecánica. En cambio, los grafitizables (ver Fig.4b) solo presentan un desorden turbostrático (como el grafito turbostrático), es decir, no tienen patrón de apilamiento definido, estando las capas de grafeno aproximadamente paralelas entre sí [4, 8].

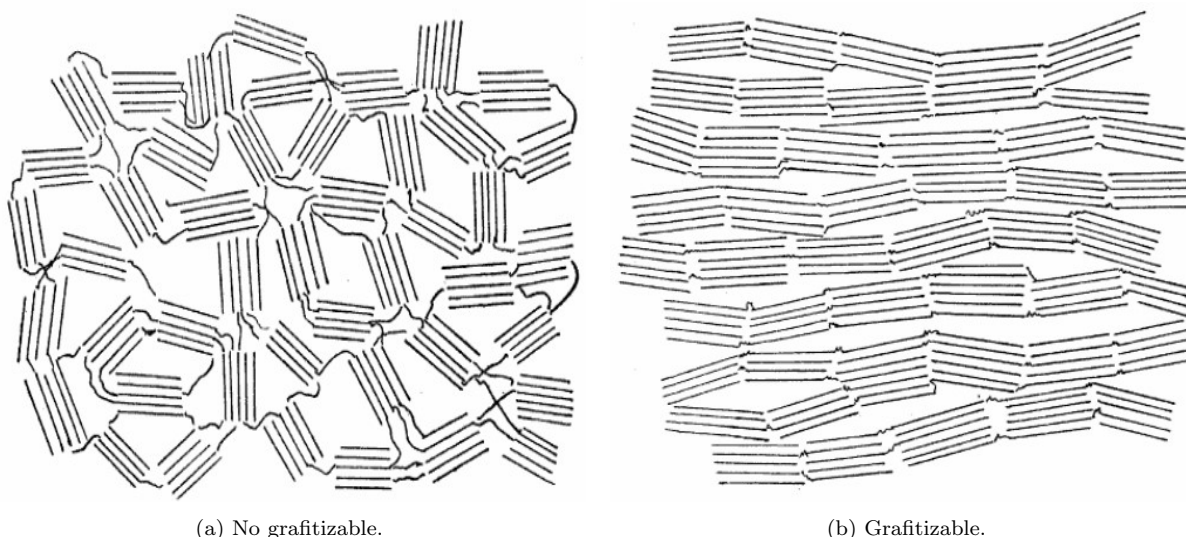


Figura 4: Carbón no grafitico. Ref. [8].

El grafeno, un material bidimensional puro, puede ser considerado un bloque fundamental con el que se construyen varias formas del carbono desde 0D hasta 3D.

Los nanotubos de carbono y los fullerenos, los restantes de los alótropos nombrados anteriormente, pueden ser vistos como grafeno enrollado y envuelto respectivamente. Con lo que tienen hibridación sp^2 local, pero combinada con una hibridación sp^3 debido a las curvaturas que les dan su forma característica.

Los nanotubos de carbono tienen forma de cilindro hueco y sin tapas, puede ser nanotubos de carbono de una sola capa de grafeno enrollada (SWCNTs, *Single-Walled Carbon Nanotube*) o de varias capas (MWCNTs, *Multi-Walled Carbon Nanotube*), es decir, cilindros juntados coaxialmente.

Los fullerenos son una familia de estructuras huecas cuyos carbonos se disponen en hexágonos y pentágonos formando globalmente un esferoide, ya que es la única estructura posible con poca o despreciable deformación respecto al grafeno, consiguiendo así una configuración de mínima energía [4].

Según las dimensiones, se considera a los nanotubos de carbono como unidimensionales, al igual que el carbino, ya que tienen una dimensión lateral de un orden o más de magnitud mayor que las otras, generalmente unas 1000 veces más [4], y a los fullerenos adimensionales ya que suelen tener diámetros de menos de un nanómetro, como el C_{60} (con 60 átomos de carbono), el más conocido de todos, con 0.7 nm [15].

Estas tres últimas estructuras están dentro del grupo de los nanomateriales de carbono (CNMs, *Carbon Nanomaterials*). Estrictamente para que se considere nanomaterial, según la Comisión Europea, es tener “una o más dimensiones externas en el rango de medidas 1-100 nm”, además añade en una cláusula en la que dice: “fullerenos, copos de grafeno y SWCNTs con una o más dimensiones por debajo de 1 nm deben ser considerados nanomateriales” para no excluirlas de dicha clasificación [15].

Los recientemente emergentes puntos a base de carbono (CDs, carbon-based dots) son también CNMs, de gran interés en el presente trabajo. Dos principales CDs son los puntos cuánticos de carbono (CQDs, *Carbon Quantum Dots*) y los puntos cuánticos de grafeno (GQDs, *Graphene Quantum Dots*), que son nanocapas de grafeno (una o pocas láminas) que tienen menos de 10 nm por un lado y en los otros dos laterales tiene hasta menos de 100 nm [15].

Estos CNMs coinciden en muchas propiedades importantes pero, generalmente, los GQDs son mejores en ellas en cuanto aplicaciones, esto se debe en mayor medida, a su menor tamaño y a su mayor cristalinidad. Aunque hay que tener en cuenta que sus propiedades estructurales y fisicoquímicas pueden cambiar dependiendo de las impurezas (defectos, heteroátomos y grupos funcionales) y del método de fabricación. Debido al procedimiento de tratamiento de la muestra en este trabajo, el cual se detallará más adelante, no será posible obtener GQDs, solo CQDs. Por lo tanto, se procederá a describir los CQDs, pero repasando antes los conceptos de reducción y oxidación química y de estructuras gráficas oxidadas para su mención de aquí en adelante.

2.2. Reducción y oxidación química

La reducción química de un elemento consiste en la ganancia de uno o varios electrones. Estos electrones provienen a su vez de otro elemento, del cual se dice que se oxida químicamente al perderlos. Así, ambas reacciones (en realidad semireacciones) siempre van a darse juntas, es decir, donde haya un agente reductor, siempre habrá uno oxidante, por ello, a menudo se habla de reacciones rédox [16].

Además, cabe destacar que en la oxidación se puede hablar particularmente de la adquisición de oxígenos, es decir, de pérdidas de electrones, ya que un oxígeno neutro va a captar dos electrones para llenar su última capa [16].

2.2.1. Estructuras grafíticas oxidadas

En el óxido de grafeno (GO, *Graphene Oxide*), numerosos átomos de carbono pasan de hibridación sp^2 a sp^3 al enlazarse con grupos funcionales de oxígeno tanto en los límites, donde se localizan grupos carboxilo ($-COOH$) y carbonilo ($-CO-$) en minoría, como en cualquier otra parte del plano basal, donde priman una gran cantidad de grupos hidroxilo ($-OH$) y epoxi (éter cíclico con 3 átomos en el anillo del que cuelgan 4 radicales).

El modelo más aceptado por la comunidad científica para la estructura del óxido de grafeno es el de Lerf-Klinowski [4]. El cual describe al óxido de grafeno como islas aromáticas (con una estructura puramente sp^2 conservando los anillos hexagonales con dobles enlaces intercalados) separadas entre ellas por zonas alifáticas con la funcionalización anteriormente nombrada.

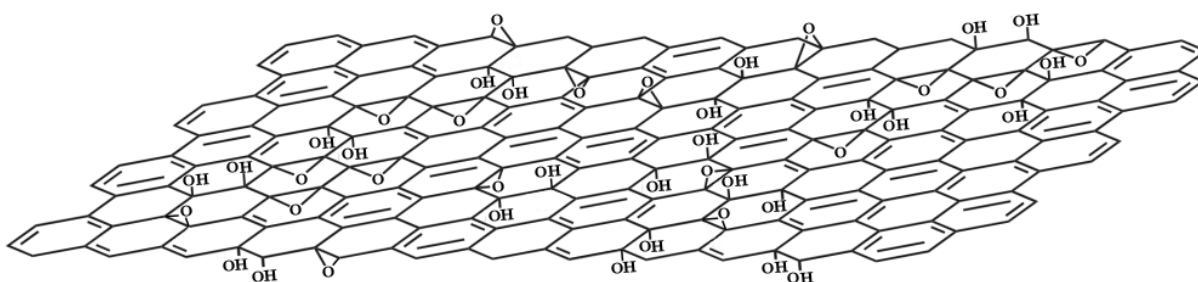


Figura 5: Modelo estructural de una capa de grafeno con grupos funcionales que contienen oxígeno enlazados, es decir óxido de grafeno. Adaptado de la Ref.[4].

Los tamaños de las islas son del orden de unos pocos nanómetros. Estas estructuras pueden ser reducidas mediante algún tratamiento (natural o artificial), como en el corte hidrotermal que se mencionará más adelante, se dice entonces que se tiene óxido de grafeno reducido (rGO, *reduced Graphene Oxide*).

2.3. Puntos cuánticos de carbono

Se denominan puntos cuánticos de carbono (CQDs) a las nanopartículas de carbono de menos de 10 nm de tamaño con forma cuasiesférica. Pueden ser estructuralmente amorfos o tener regiones con hibridación sp^2 , incluso sp^3 [1, 17].

2.3.1. Propiedades

Las diferentes estructuras presentes en los CQDs tienen que ver mucho en sus propiedades, pero lo que les confiere las nuevas e inusuales propiedades electrónicas y ópticas por las que destacan se deben al confinamiento cuántico de los electrones y a los efectos de borde [4].

Confinamiento cuántico

Los niveles de energía pasan de formar un cuasi-continuo en forma de bandas, a ser discretas si la dimensión del sólido en alguna dirección es del orden o menor que la longitud de de Broglie λ_{textB} de los electrones térmicos (o liberados por energía térmica), que suele ser de unos 10 nm típicamente. Donde λ_{textB} tiene como expresión la de la Ec. 1

$$\lambda_B = h/p = \frac{h}{\sqrt{2m^* E}} \quad (1)$$

con h la constante de Planck, m^* la masa efectiva del electrón (que recoge los efectos cuánticos del potencial), p el momento del electrón, y E la energía. En la dirección en la que se confina el electrón la relación energía momento cambia, con lo que cambia su densidad de estados, como se muestra en la Fig. 6.

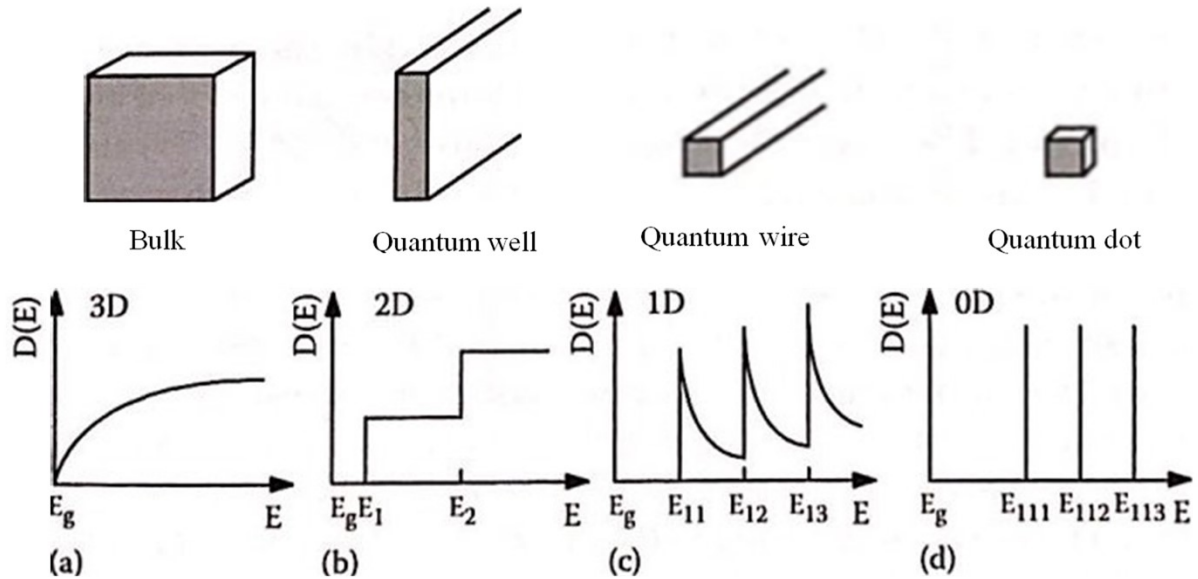


Figura 6: Se muestra la densidad de estados de los electrones en la banda de conducción para distintas dimensiones. (a) Grafito (3D), (b) grafeno (2D), (c) nanotubos de carbono (1D), y (d) punto cuántico de carbono (0D). Ref. [4].

El confinamiento cuántico resulta, por tanto, en nuevas propiedades dependiendo su dimensión. Si el sólido es del orden de λ_B en todas las direcciones (0D) se tienen niveles de energía discretos como los electrones en un átomo, a diferencia de que en este caso se sigue teniendo una gran cantidad de átomos, pasando a ser un semiconductor. A este tipo de nanomateriales se le conoce como punto cuántico (QD, *Quantum dot*) y suelen tener un tamaño de menos de 10 nm, dentro de este gran grupo se encuentra el novedoso QCD.

■ Propiedades ópticas

El cambio drástico del carácter óptico al variar el tamaño, es una de las propiedades más destacables de los QDs y, por lo tanto, de los QCDs. Se conoce que al reducir el tamaño del QD, la emisión de luz es más energética e intensa al ser excitado. Aunque todavía no se ha demostrado experimentalmente de forma indiscutible esa tendencia en los QCDs [17, 4].

La absorción óptica de los QCDs abarca un gran rango, siendo muy pronunciada en la zona de ondas cortas, por efecto de las transiciones π - π^* entre carbonos, decayendo lentamente en el visible, pudiéndose modificar mediante la presencia de grupos de oxígeno y pasivación de la superficie [1, 17].

La fotoluminiscencia (PL, *photoluminescence*) en los QCDs tiene un rendimiento cuántico bajo ¹, comparado con los GQDs, debido en gran parte a la falta de cristalinidad y a las trampas en la superficie (grupos funcionales) que capturan los electrones en un nivel metaestable cediendo la energía a la red. Además, se cree que su origen está sobre todo en la superficie con recombinaciones radiativas de electrones y huecos [17]. Se puede aumentar el rendimiento modificando la superficie durante o después de su síntesis o mediante dopaje heteroatómico (obteniendo estos átomos de su precursor), haciéndose posible también el cambio de la longitud de onda de emisión. El espectro de emisión de los QCDs sintetizados es amplio, esto se cree que puede ser provocado por la gran heterogeneidad en sus tamaños y por la composición química, sobre todo en su superficie, debido a los pocos controlables métodos de síntesis, y tiene un solo máximo de emisión (y por tanto, un máximo de excitación), el cual presenta un corrimiento al rojo según aumenta la longitud de onda de excitación [17].

Frente a otros compuestos químicos convencionales con PL, el CQD no presenta parpadeos y tiene una muy buena fotoestabilidad (conserva sus propiedades optoelectrónicas por un largo tiempo, manteniendo por horas casi la misma intensidad de PL). Siendo comparados también con estos compuestos, son mucho mejores en PL de conversión ascendente (absorción de dos fotones a la vez o de varios de forma escalonada con longitud de onda largas para producir la emisión de un fotón de longitud de onda más corta, es lo que se conoce como una emisión tipo anti-Stokes, esto último se explicará más adelante), discrepando en varios órdenes [17].

■ Biocompatibilidad

La biocompatibilidad es otra de sus propiedades, muy importante, al estar constituidos prácticamente de carbono en su totalidad. Así, es mucho más compatible que otros nanomateriales, ya que las biomoléculas tienen al carbono como esqueleto principal.

Esta propiedad es una gran ventaja frente a los QDs tradicionales, como los puntos cuánticos semiconductores (semi-QDs, *semiconductor Quantum Dots*), los cuales son muy luminosos y con buena fotoestabilidad pero son muy tóxicos, siendo sus posibles aplicaciones biológicas muy limitadas [4, 17].

■ Luminiscencia electroquímica

Los CQDs poseen luminiscencia electroquímica (ECL, *Electrochemiluminescence*) al igual que los semi-QDs. A grandes rasgos, el mecanismo parte de la aniquilación por transferencia de electrones entre un estado (o especie) reducido y otro oxidado, lo que produce la promoción a un estado excitado para finalmente decaer de forma radiativa [17].

¹Se entiende como rendimiento cuántico al cociente entre la probabilidad de transición radiativa y la probabilidad de transición total.

2.3.2. Métodos de obtención

Generalmente, se pueden clasificar en métodos de síntesis de “arriba-abajo” y de “abajo-arriba”.

- I El primer grupo consiste, básicamente, en el corte o rotura de un compuesto carbonáceo de gran tamaño para formar el CQD deseado.

a) Oxidación química

Mediante el uso de ácidos fuertes, se exfolian las estructuras de carbono, las cuales son baratos de obtener, como por ejemplo, el carbón natural. Lo malo de este método es que es complicado eliminar dicho ácido.

b) Oxidación electroquímica

La oxidación anódica del agua produce radicales hidroxilo y de oxígeno, los cuales actúan como tijeras que exfolian los compuestos de carbono, además, un anión electrolito presente, como el BF_4^- controla las formas obtenidas[17]. Cabe destacar que el electrolito puede dotar de grupos funcionales o heteroátomos al CQD sintetizado.

c) Método de corte hidrotermal (o solvotermal)

Consiste en disolver GO en agua (cuando es otra sustancia se llama solvotermal) a temperaturas mayores al punto de ebullición, para reducirlo y obtener rGO, consiguientemente se oxida con un ácido introduciendo epóxidos en zonas donde luego serán cortadas y desoxidadas en un ambiente alcalino.

d) Ablación láser

Se pueden obtener CQDs mediante corte láser de alta potencia a compuestos carbonáceo, aunque esto requiere instrumentos de alta precisión.

- II El segundo grupo consiste en la unión de moléculas más pequeñas para formar el QCD deseado.

a) Carbonización o pirólisis de precursores orgánicos

En el proceso de la pirólisis se lleva a cabo la descomposición química de moléculas orgánicas debido a su sometimiento a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno[16], llevándose a cabo su condensación y nucleación para formar los CQDs. Con este método los CQDs pueden recibir heteroátomos de sus precursores de forma natural, lo cual es útil por ejemplo para mejorar el rendimiento cuántico. Las moléculas precursoras se pueden obtener de diversos materiales, tales como banana, miel, cáscara de sandía, azúcar, etc. [18].

b) Recristalización hidrotermal

Trata de disolver y recristalizar materiales con gran contenido de carbón mediante un disolvente acuoso. Se suelen usar azúcares como la glucosa y la fructosa provenientes de frutas, miel, así como alimentos que contienen péptidos como la gelatina[5]. También se han reportado QCDs dopados con nitrógeno que provienen de otros materiales naturales como el césped, la calabaza, etc [18].

Además existen otros métodos en este grupo como la combustión simple, microondas y plasma.

Normalmente, el método de “abajo-arriba” permite un mejor dominio de las distribuciones de tamaño y de sus formas. Mientras que los métodos “arriba-abajo” son prometedores en cuanto a producción a gran escala. No obstante, se requiere un gran cambio evolutivo de los métodos de síntesis que los vuelva baratos y fáciles de obtener, con el fin de estar presente en las tecnologías en las que promete una mejora [4].

2.3.3. Aplicaciones

Al ser luminosos (tanto en PL como ECL), con una gran potencia de emisión, sensibles a pequeñas perturbaciones, poseer una amplia posibilidad de modificación de su comportamiento óptico, muy buena fotoestabilidad y no presentar parpadeos, pueden tener una gran utilidad para bioimagen y detección óptica (o biosensor óptico), por ejemplo detectando iones, azúcares y proteínas en fluidos o en el interior celular [17].

La gran eficiencia en fotoluminiscencia de conversión ascendente los hacen adecuados para imágenes en vivo ya que las longitudes de onda larga se usan para penetrar los tejidos profundos, también lo son por esa razón para visualizar imágenes moleculares con excelentes condiciones [17, 4].

Su pequeño tamaño y su biocompatibilidad, los hace adecuados para el transporte de fármacos en el interior del cuerpo de un ser vivo, pudiéndose a la vez visualizar su trayecto en todo momento, también facilita su interacción con las biomoléculas (que son típicamente del mismo orden en tamaño). Además se ha visto que su eliminación dentro de seres vivos es rápida, lo cual es conveniente clínicamente [17].

Gracias a sus cualidades catalíticas y fisicoquímicas pueden tener muchas aplicaciones biomédicas en el futuro, como tratamiento contra el cáncer gástrico o lesiones cerebrales leves [17].

Aparte de aplicaciones biológicas, posee potenciales aplicaciones en muchas áreas tecnológicas, tales como fotocatalisis (acelerando reacciones químicas mediante luz, por ejemplo, en deterioro de contaminantes en aguas), dispositivos fotovoltaicos y supercondensadores. [4, 1]

2.4. El carbón mineral

Hoy en día, se conoce que el carbón puede contener estructuras de tipo grafito en ciertas regiones, en mayor o en menor cantidad dependiendo de su origen, mediante diversos métodos de síntesis pueden ser obtenidos CNMs tales como CQDs, GQDs y FLGNRs [1].

El tipo de carbón mineral depende varios factores tales como las condiciones del pantano del que proviene su material orgánico rico en carbono (conocido como turba), la geología, el clima o los tipos de plantas. La formación de la turba tarda entre 10 y 100 millones de años. En ese tiempo pueden entrar minerales en la turba en diversas ocasiones formando capas delgadas [19].

Desde el punto de vista composicional, se considera carbón a la turba comprimida y enterrada hasta un punto en el que su humedad se reduce a menos de un 75 % [19].

2.4.1. Clasificación según su rango

Con el paso del tiempo, bajo cierta presión, temperatura y ausencia de oxígeno, el carbón va aumentando de rango, esto es, va aumentando su cantidad de carbono y perdiendo grupos funcionales de oxígeno, que unido al aumento del número de C aromático en disposición de láminas va adoptando una estructura cada vez más parecida al grafito, llegándose a encontrar grafito puro en depósitos de antracita [19]. Todo esto se puede apreciar en la Tab. 1 con valores aproximados proporcionados por P. H. Given (citado en [19], p.34) para cada rango. Como se ha visto, a esta última transición de pérdida de oxígeno se le conoce como reducción química (obteniendo entonces rGO), que en este caso se realiza de forma natural por las condiciones ya nombradas.

Composición	Lignito	Sub-bituminoso	Bituminoso altamente volátil			Bituminoso		Antracita
			C	B	A	medio volátil	poco volátil	
% C puro	65-72	72-76	76-78	78-80	80-87	89	90	93
% C aromático sobre C total	50	65	?	?	75	80-85	85-90	90-95
Promedio de anillos de benceno por capa	1-2	?	2-3				5?	>25?
% H	4.5	5	5.5	5.5	5.5	4.5	3.5	2.5
% O	30	18	13	10	10-4	3-4	3	2
% O como COOH	13-10	5-2	0	0	0	0	0	0
% O como OH	15-10	12-10	9	?	7-3	1-2	0-1	0

Tabla 1: Valores estimados de los compuestos del carbón en función de su rango. El carbón adquiriendo nombres desde lignito, pasando por bituminoso, hasta antracita según la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, *American Society for Test and Materials*) [19]. Adaptado de P.H. Given, citado en *The Coal Handbook* [19], 2013, p.34.

Por lo tanto, si la muestra de carbón a analizar tiene estructuras de grafito con sus planos basales funcionalizados, se dice que se tiene óxido de grafito. Cabe destacar que al oxidarse el grafito aumenta su espacio intercapas [15].

Los tamaños de estas estructuras en la muestra pueden ser muy variables pudiendo haber también CNMs. En la Fig.7 se muestra una ilustración de la estructura del carbón bituminoso, en el cual se pueden apreciar pequeños dominios tipo grafeno con orientación aleatoria unidos entre ellos por cadenas de carbono de longitud variable. Con ello y con los grupos de oxígeno (y otras impurezas), conforman una estructura tridimensional con hibridaciones sp^3 además de la sp^2 característica del grafeno.

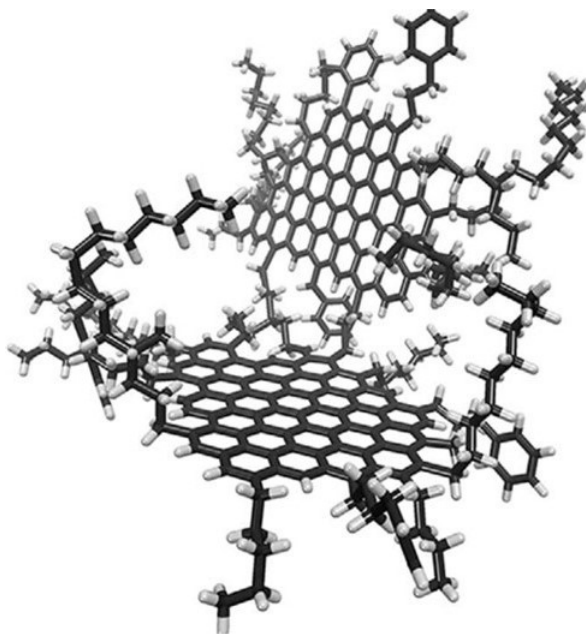


Figura 7: Ilustración de la estructura nanométrica del carbón bituminoso. Ref.[6].

Cabe señalar la similitud que tiene la estructura en esta imagen con el GO anteriormente presentado. Además, esta figura supone una buena imagen mental de la nanoestructura que tendrán los compuestos de carbono que se van a encontrar en este estudio.

3. Procedimiento experimental

Preparación de los CDs

La muestra (aproximadamente 300 gramos; ver Fig. 8) se molió manualmente en un mortero de alúmina hasta conseguir una textura arenosa. La muestra molida se introdujo en un vaso de precipitados con 500 ml de una disolución acuosa (agua destilada) de HCl 0.1 M en agitación mecánica, donde se digirió durante 24 horas.

Una vez digerida la muestra, se decantó manualmente y se recogió aproximadamente 300 mL de la fase líquida conteniendo los productos en suspensión. En esta fase se diluyó hasta 1 L con agua destilada y se centrifugó a 2770 g^2 por 30 minutos. Tras el centrifugado se separaron sobrenadante y material depositado. Este último se separó así mismo en dos fracciones basándose en su aparente inhomogeneidad: fracción superior, oscura y arcillosa, fracción inferior, clara y limosa. Depósitos y sobrenadante se secaron en un horno a 60°C por varios días. Unas pequeñas fracciones del sobrenadante seco se seleccionaron para espectroscopía Raman y se redisolviéron en agua para fotoluminiscencia. El polvo seco de sobrenadante se recogió para su análisis mediante difracción de Rayos X. Toda esta instrumentación usada se detalla a continuación.

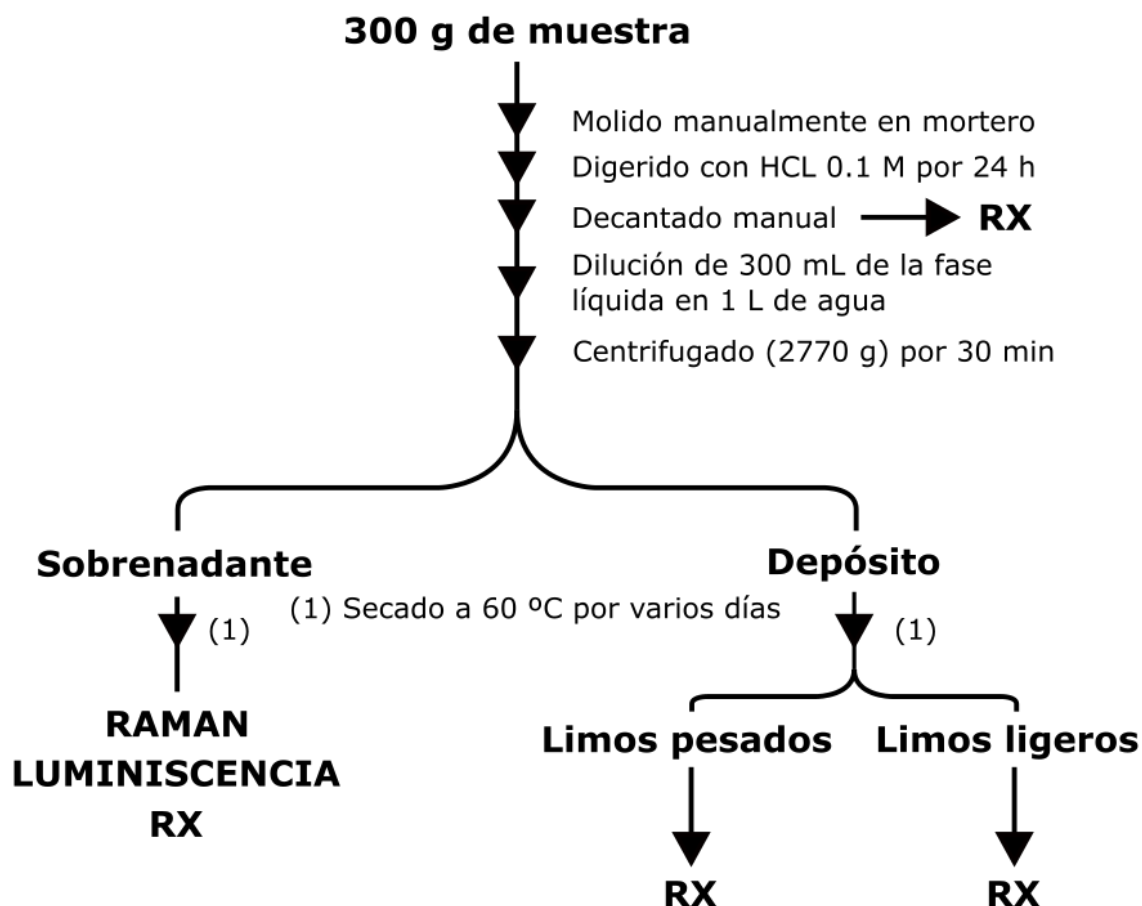


Figura 8: Tratamiento de la muestra.

²Fuerza g (*g force* o fuerza centrífuga relativa (RCF, Relative Centrifugal Force)) donde $RCF = 1.12 \text{radio}(\text{RPM}/1000)^2$

Instrumentación

La espectroscopía Raman consiste en la medida de desplazamientos en energías de fotones por efecto Raman, un fenómeno de dispersión de luz inelástica en el que un fotón incide sobre la nube electrónica de una molécula, llevándola a un nivel de energía virtual por un tiempo muy corto para después emitir un fotón con energía distinta al incidente. Con ello, dicha molécula queda en un estado de energía vibracional mayor o menor que el inicial cambiando con ello su polarizabilidad, se dice entonces que se han creado o destruido fonones, llamándose dispersión Raman Stokes y anti-Stokes respectivamente (ver Fig. 9).

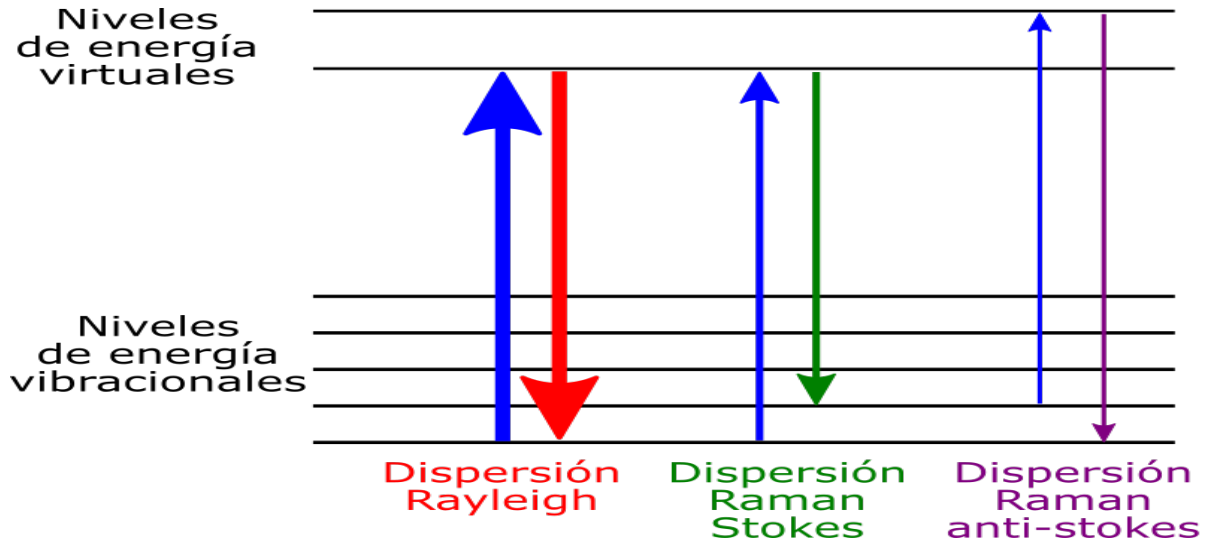


Figura 9: Descripción del efecto Raman mediante niveles de energía cuánticos en una molécula. La longitud de las flechas dibujadas es proporcional a la probabilidad de que ocurran dichos sucesos. La dispersión Rayleigh tiene la misma energía en el fotón inicial que en el final, tratándose de una dispersión elástica. En la dispersión Raman Stokes el fotón dispersado tiene menor energía que el incidente, al crear uno o varios fonones, mientras que en la dispersión Raman anti-Stokes, se destruye uno o varios fonones, cediendo su energía al fotón dispersado. Adaptado de [20].

Al observarse estos dos procesos de dispersión, se observa también otro mucho más probable, la dispersión elástica Rayleigh que suele opacarlos ³, por lo que se suele usar un filtro para eliminar su intenso pico en los dispositivos de espectroscopía Raman.

La dispersión Raman anti-Stokes es menos probable que la Stokes, ya que la primera necesita la existencia previa de un fonón, mientras que la última solo tiene que crearlo. Por ello se suele medir la dispersión Raman Stokes (ver Fig. 9). El espectro Raman (ver Fig. 10) obtenido normalmente está representado con la intensidad de dispersión en las ordenadas (dada en unidades arbitrarias, u.a.) y en las abscisas el número de ondas (que supone la inversa de la longitud de onda, dada usualmente en cm^{-1}). Siendo este último la diferencia entre la longitud de onda del fotón incidente y la del fotón dispersado, dichas longitudes de onda suelen darse en unidades de nm (ver Ec. 2).

$$\Delta\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_{exc.}(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_{disp.}(\text{nm})} \right) \cdot \frac{10^7 \text{nm}}{\text{cm}} \quad (2)$$

³La dispersión Rayleigh es un proceso a dos partículas, en cambio, la dispersión Raman es un proceso a tres partículas siendo así mucho menos probable de ocurrir que el primero.

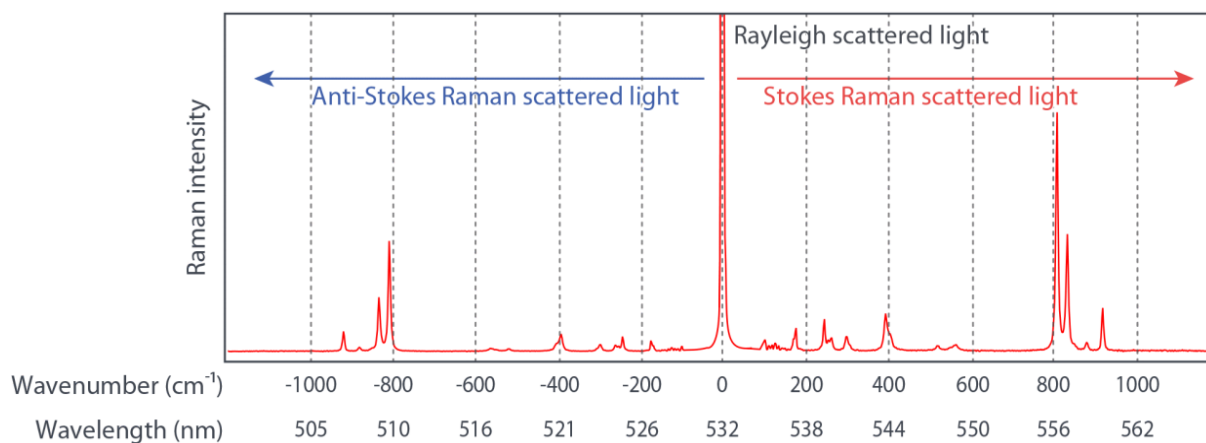


Figura 10: Descripción del espectro Raman obtenido. Al ser la dispersión Raman Stokes más probable, y con ello sus picos de intensidad son mayores, se suelen medir solo los números de onda positivos en unidades de cm^{-1} . Adaptado de [21].

Los componentes principales de un dispositivo de espectroscopía Raman moderno son (ver Fig. 11) el láser de iones, que excita la muestra a analizar, el microscopio que recoge la luz dispersada (además se usa un filtro para eliminar el efecto Rayleigh), y los conduce a través de una serie de espejos al triple monocromador, el cual divide el haz dispersado en un espectro, para llegar a un detector CCD (*Charge Coupled Device*) refrigerado, que recoge los fotones con su superficie de silicio y los convierte en píxeles con su circuito integrado, finalmente estos son leídos por un ordenador [22].

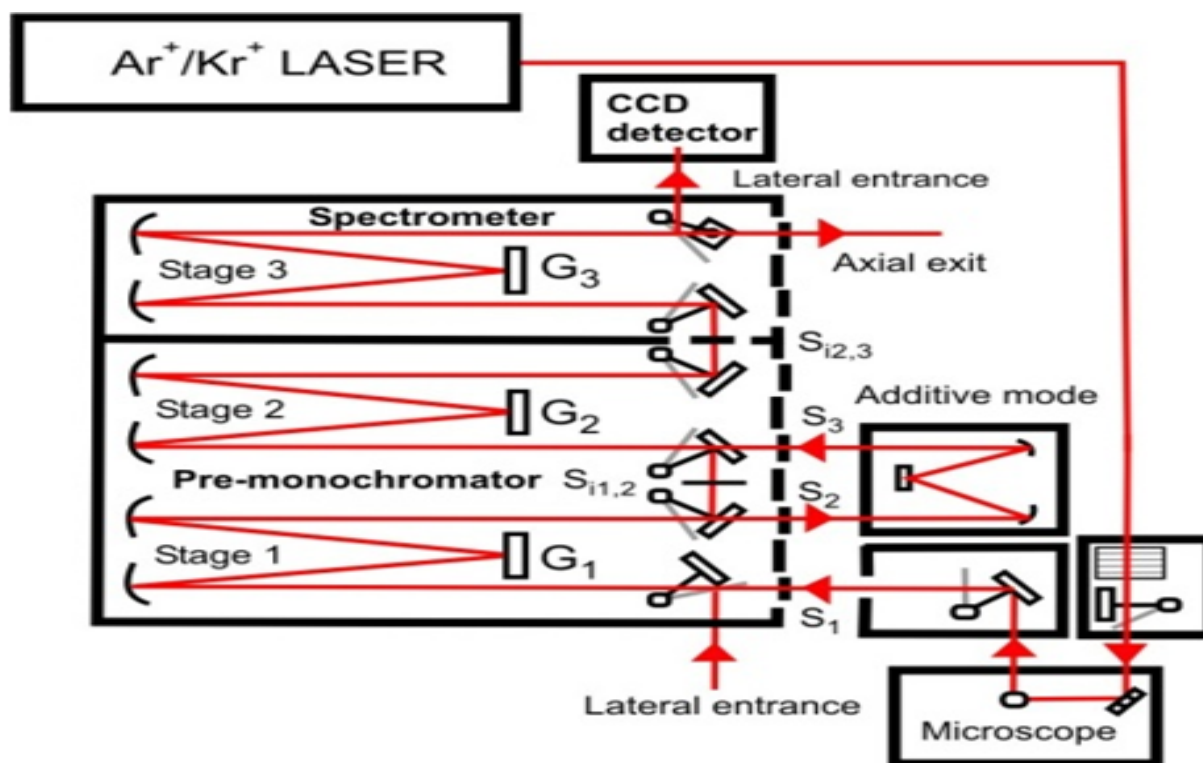


Figura 11: Componentes principales en un equipo de espectroscopía Raman. Adaptado de [23].

El dispositivo de espectroscopía usado fue un dispositivo Horiba Jobin-Yvon T64000, en configuración de doble monocromador, con un CCD refrigerado Symphony y un filtro Notch en el microscopio confocal en combinación con un láser de iones COHERENT INNOVA 70 (ver Fig. 12). Los iones usados para la excitación de la muestra en este trabajo fueron de argón (Ar^+), concretamente se ha hecho uso de su intensa línea de emisión a 488 nm.

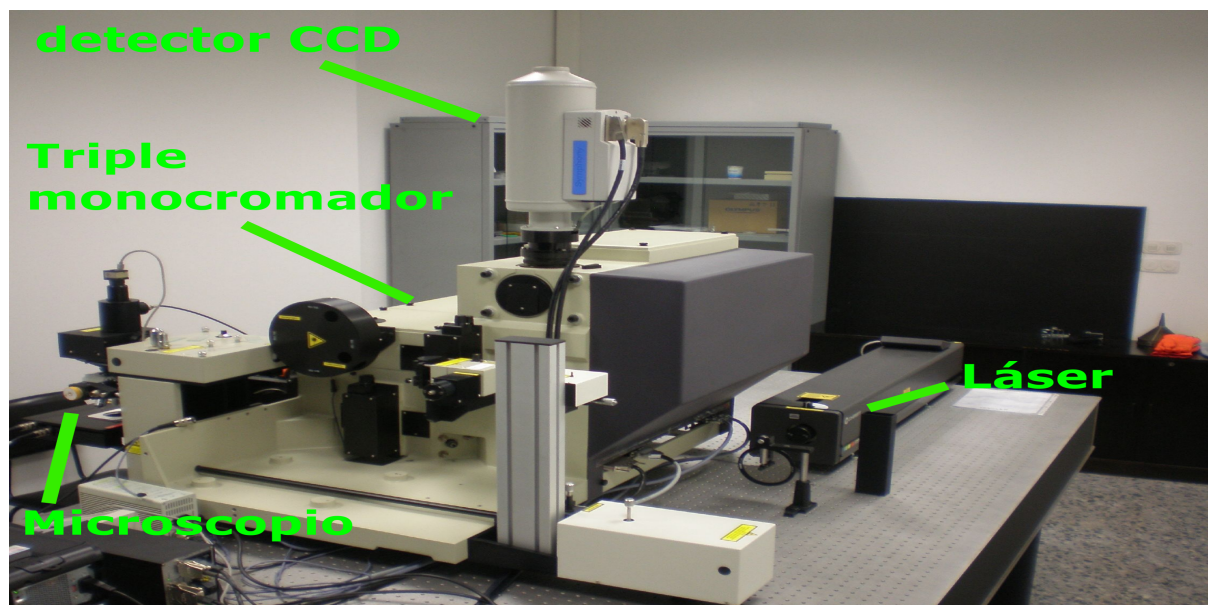


Figura 12: Equipo de espectroscopía Raman usado con sus partes principales señaladas, está ubicado en la Facultad de Ciencias, Santander, España. Adaptado de [24].

En la experiencia de PL, concretamente, se han medido los espectros de emisión y excitación, obteniendo un mapa en 3 dimensiones al representar a la vez dichos fenómenos. Para obtener un espectro de emisión, se incide a la muestra una luz con una longitud de onda fija, y se recoge el espectro de emisión detectado, es decir, las intensidades detectadas para determinados valores de emisión en un cierto rango. Y para obtener un espectro de excitación, se detecta una longitud de onda de emisión determinada para un rango de longitudes de onda de excitación. En el mapeado resultante, se podrá entonces visualizar las transiciones electrónicas producidas, en forma de picos de intensidades correspondientes a una determinada longitud de onda de excitación y de emisión.

El espectrómetro usado para la fotoluminiscencia fue el fluorímetro FLSP 920 de *Edinburgh Instruments*, el cual se muestra en la Fig. 13. Este está formado por cuatro monocromadores, dos para la luz excitada y otros dos para la luz emitida, una cámara donde se ubica la muestra a analizar, una lámpara de Xe continua de 450 W y un criostato de ciclo cerrado de He[25, 26].



Figura 13: Equipo de espectroscopía de fluorescencia usado con sus partes principales señaladas, está ubicado en la Facultad de Ciencias, Santander, España. Adaptado de [25].

La difracción de rayos X (RX) consiste en el estudio de un haz de luz que ha incidido previamente a la muestra con energía rayos X y luego se ha difractado en presencia de los electrones, distribuidos en el material en función de la estructura formada, recogiendo información de la familia de planos de puntos de red que hay en la dirección incidente (y por tanto recogiendo información estructural de la muestra) con los ángulos en los que difractan (por esta causa se dan intensidades en posiciones concreta de anchura variable según la), y de los átomos de motivo con las intensidades obtenidas en dichos ángulos. La condición para que se produzca una interferencia constructiva, aumentando la intensidad de difracción, viene dada por la ley de Bragg (Ec.3.)

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} la distancia entre planos determinada por los índices de Miller h , k y l y θ el ángulo en grados de los rayos incidentes respecto a la muestra.

Por tanto, un determinado material tiene su "huella de rayos X", con lo que se pueden comparar difractogramas para la búsqueda fundamentada de materiales presentes en la muestra. Un difractograma común se representa con las intensidades, en unidades arbitrarias (u.a.) en las ordenadas, y en función de dos veces θ , en grados.

El difractómetro de RX empleado con el sobrenadante fue el Bruker D8 Advance (ver Fig. 14a), con geometría de Bragg-Bentano (217.5 mm de radio del goniómetro; ver Fig. 14b), fuente de ánodo de cobre Cu con $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (fuente de radiación Cu-K $_{\alpha}$) operando a 1200 W, monocromador de grafito para filtrar la emisión de la línea K $_{\beta}$ del Cu, rendijas para controlar la divergencia del haz (aperturas: DS 0.5°, RS 0.5°, SoS 2.5° y ScS 1 mm, ver Fig. 14b) y detector puntual de centelleo. Para su medición se ha tomado una resolución angular de 1°.

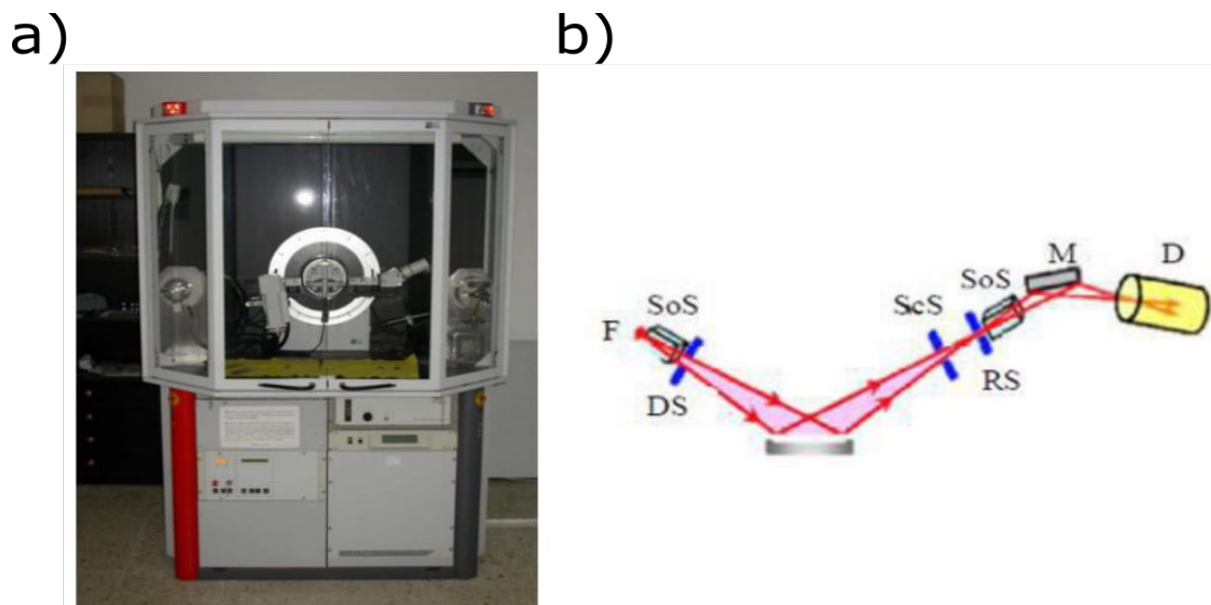


Figura 14: (a) Difractómetro Bruker D8, está ubicado en la Facultad de Ciencias, Santander, España. (b) Esquema que muestra el recorrido de los rayos X (geometría Bragg-Brentano), desde la fuente F, pasando por las rendijas Soller SoS, las rendijas de divergencia DS, las rendijas *anti-scatter*, el monocromador de grafito M y hasta el detector D. Adaptado de [27].

Y el difractómetro usado para el estudio de la parte depositada fue el modelo D2 PHASER Desktop (ver Fig. 15a), también con geometría Bragg-Brentano (145 mm de radio del goniómetrover; ver Fig. 15b), fuente de ánodo de Cu con $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (fuente de radiación Cu-K α) operando a 300 W, rendijas para controlar la divergencia del haz (aperturas: DS 1 mm, RS 0.1 mm, SoS 2.5° y ScS 1 mm, ver Fig. 15b), y detector Lynxeye (ver Fig. 15b, el detector es de bajo fondo, de monocristal de silicio y se acumuló durante aproximadamente 12 horas). Para sus mediciones se ha tomado una resolución angular de 0.05°.

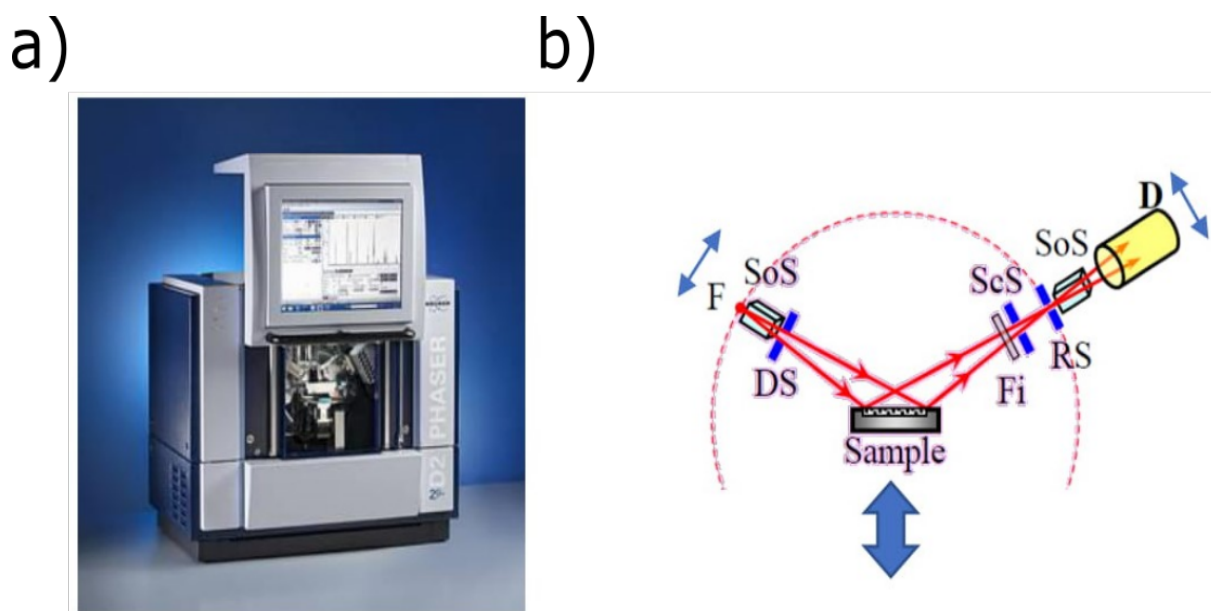


Figura 15: (a) Difractómetro D2 Phaser, está ubicado en la Facultad de Ciencias, Santander, España. (b) Esquema que muestra el recorrido de los rayos X (geometría Bragg-Brentano). Adaptado de [27].

4. Resultados y análisis

4.1. Muestra bajo microscopio

Primero, se visualizaron en un microscopio las partes más interesantes de la muestra, en las Fig.16a y 16b se muestran respectivamente, la zona límite entre dos capas, dispuestas aproximadamente de forma horizontal, y la parte inorgánica con compuestos que se pueden intuir rápidamente de forma visual. En la primera se ve una capa oscura correspondiente al carbón bituminoso unida a otra capa de un color gris claro correspondiente a la parte inorgánica, lo más importante que se puede observar es la inclusión del grafito dentro de la capa inorgánica. Este hecho apoya la idea de la posibilidad de que se queden atrapadas nanomateriales de carbono entre capas de arcillas. En la segunda se puede ver una zona gris clara, que puede pertenecer al cuarzo, y otra zona marrónácea, que puede corresponder a las arcillas, con regiones rojizas entre medias, que posiblemente concierne predominantemente al hierro.



(a) Fotografía realizada de la zona limítrofe entre capa orgánica e inorgánica.



(b) Fotografía realizada de la zona inorgánica.

Figura 16: Fotografías de la muestra bajo microscopio.

4.2. Sobrenadante

4.2.1. Espectroscopía Raman

En la Fig.(17) se muestra el espectro Raman obtenido, para una longitud de onda de excitación $\lambda = 488$ nm.

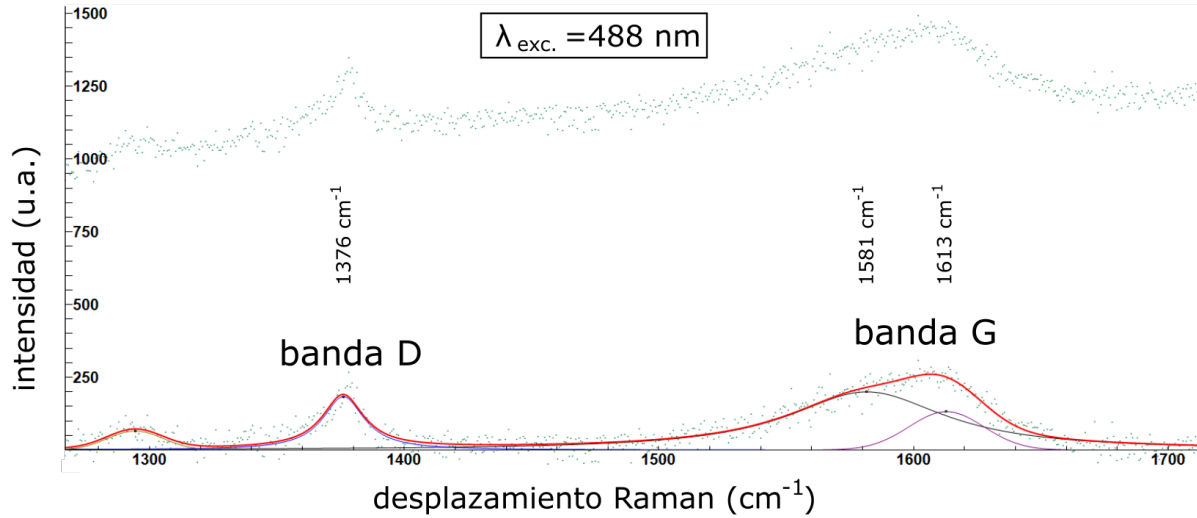


Figura 17: Espectro Raman del sobrenadante, con la intensidad en unidades arbitrarias (u.a.). La eliminación del fondo muestra claramente la presencia de las bandas D y G. En las cuales se ha realizado un ajuste de los picos (mostrando con la línea roja el ajuste total). La banda D ha sido ajustada con una función gaussiana, centrada a 1376 cm^{-1} . La banda G señalada en realidad se compone de dos picos G y D'. El pico G se ha ajustado con un perfil de Voigt (línea negra), al igual que el pico D' (línea morada), sus centros se encuentran a 1581 y 1613 cm^{-1} respectivamente.

En dicha figura, se muestran las características banda G, siempre ubicada a 1581 cm^{-1} , y banda D, a 1376 cm^{-1} , de las estructuras de tipo grafito.

La banda G surge a partir de un evento de dispersión a primer orden de un fonón ubicado en el centro de la primera zona de Brillouin (punto Γ), relacionado con el estiramiento en el plano de dos pares de carbono unidos con hibridación sp^2 (simetría E_{2g} según la notación de Mulliken, en el grupo puntual de simetría D_{6h} , ver Fig. 18c)[28, 29]. Notar que el modo asociado no requiere la presencia de anillos aromáticos.

La banda D surge de un evento de dispersión a primer orden, activado por la presencia de un defecto estructural (el cual rompe la regla de conservación del momento $q = 0$ de dispersión a primer orden presente en las estructuras de hibridación sp^2 puras), de un fotón y un fonón, este último ubicado cerca al punto K en la primera zona de Brillouin, habiendo una “cuasi regla de selección $k = q$ ” (a partir de ahora se llamará k al número de onda del fotón y q la del fonón.) alrededor del gap señalado en el esquema de bandas del grafeno de la Fig.18b y coincidiendo con una pequeña región en la rama transversal óptica (TO) de sus correspondientes curvas de dispersión (región en negrita de la Fig.18a). Este hecho está relacionado con el movimiento respiratorio en el plano de anillos hexagonales de carbono (simetría A_{1g} , ver Fig. 18d) [28, 29] ⁴.

Es interesante resaltar que la banda D es dispersiva, es decir, la posición de su centro varía según la longitud de onda de luz que excita la muestra. Esta propiedad está bien determinada en la literatura, con una pendiente positiva de $\partial\omega/\partial E_{exc.} = 51 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ (con ω la frecuencia de la banda D y $E_{exc.}$ la energía de excitación).

⁴Su notable intensidad surge de la gran polarizabilidad de los estados π con el movimiento de respiración. Por simetría, las contribuciones de cada anillo se anularían en una estructura de grafeno prístina, es ahí donde interviene el defecto, impidiendo dicha anulación.

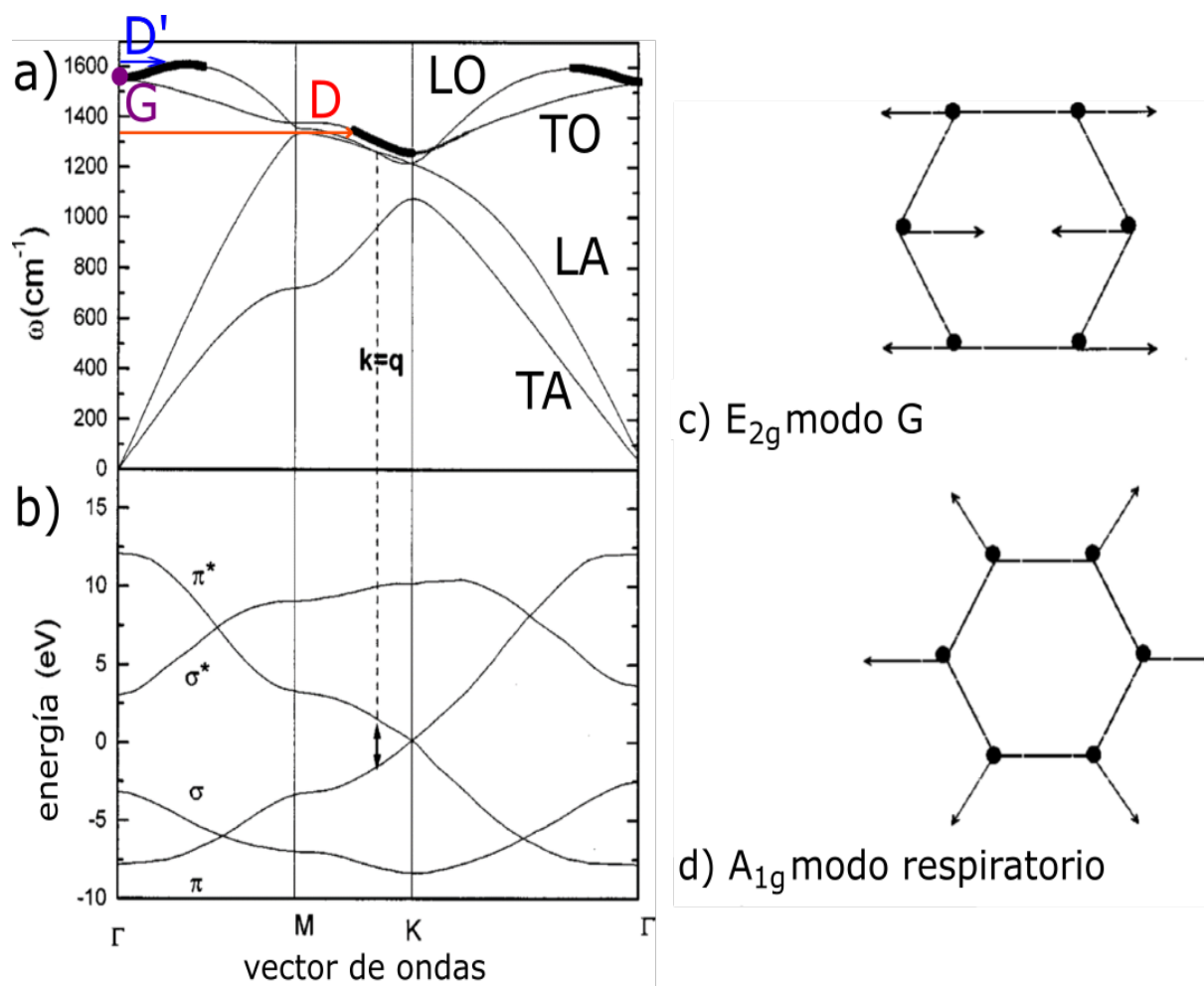


Figura 18: (a) Curvas de dispersión de los fonones en el grafeno. En ellas se muestran la frecuencia y el momento de la banda G, D y D' con un círculo morado, una flecha roja y una flecha azul, respectivamente. Además, las regiones de ramas en negrita representan las zonas de los modos normales que cumplen las “reglas de selección”. Cabe destacar que en la zona cercana al punto K en la dirección K Γ los fonones no dispersan, aún cumpliendo la regla $k = q$, por tener modos normales con poca variación de polarizabilidad de la nube electrónica[30]. (b) Diagrama de bandas del grafeno. (c) modo de vibración G. (d) modo de vibración D. Readaptado de [28] y [30].

En otras palabras, la banda G está relacionada con la presencia de hibridación sp^2 en la estructura carbonácea y la banda D con la presencia de defectos en ella, y también de los anillos hexagonales de carbono que son activados con dichos defectos. En estructuras gráficas, es decir, de tipo grafito, con prácticamente hibridación sp^2 total, la presencia de defectos indica desorden. Pero en estructuras amorfas la banda D indica orden, con lo que se tiene todo lo contrario. Esto es porque en ellas el número de islas aromáticas disminuye y se distorsionan, por tanto, disminuye el número de anillos y, consecuentemente, la banda D disminuirá con respecto a la banda G, que provenía solo de los modos presentes en sitios con hibridación sp^2 . La intensidad de la banda D será ahora proporcional a encontrar un anillo aromático en las pequeñas regiones puras sp^2 y, por tanto, proporcional al tamaño de dicha región cristalina o cristalita [30, 29].

Además, se observa en el espectro una banda D' a 1613 cm^{-1} producida también por los defectos permitiendo la contribución de fonones distinto de $q=0$, al igual que la banda D, permitiendo fonones de frecuencias mayores que las de G, por la naturaleza de la rama longitudinal óptica (LO) alrededor del punto Γ en la primera zona de Brillouin (ver Fig.18a).

La presencia de una banda G ancha en el espectro anterior con aproximadamente 75 cm^{-1} de anchura a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) (siendo normalmente de unos 10-15 cm^{-1} en estructuras gráficas) y la de una banda D relativamente alta, casi tan alta como la G, con

$I(D)/I(G) = 0.92 \pm 0.09$ ⁵, que indica numerosos defectos en la estructura [30, 28], lleva a la ubicación de la estructura de la muestra aquí estudiada en la segunda etapa del modelo de tres etapas expuesto por Ferrari y Robertson (1999) (ver Fig. A4 del apéndice)[30], con lo que, según lo propuesto en dicho artículo, se puede estimar el tamaño de la cristalita o región puramente sp^2 con la Ec.(4).

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C'(\lambda_{exc.})L_a^2 \quad (4)$$

donde $C'(\lambda_{exc.} = 488nm) \approx 0.0065 \text{ \AA}^{-2}$ y $C'(\lambda_{exc.} = 514nm) \approx 0.0042 \text{ \AA}^{-2}$ [30, 31].

Con ello, se obtiene un tamaño de $L_a \approx 1.2 \text{ nm}$ ⁶. De otro modo, este resultado viene a decir que, si el tamaño entre carbonos en el grafeno es de 0.142 nm, el número de anillos aromáticos que constituyen el diámetro de una cristalita promedio es de aproximadamente 4.2.

Cabe destacar que se ha optado por hacer la razón de las alturas de las bandas D y G y no la de sus áreas porque ello no es correcto para estructuras amorfas, siendo correcto ambos procedimientos solo para grafito desordenado ya que las anchuras de las bandas son parecidas, en cambio, para las primeras, es solo la altura la que depende de la cantidad de anillos aromáticos y no la anchura, la cual puede variar según la distribución de regiones de dichos anillos [30].

⁵Error de la razón hallado por la propagación de los errores de las intensidades, siendo los de estos últimos sus desviaciones estándar (ver apartado de errores en el apéndice)

⁶No se ha propagado el error de $I(D)/I(G)$ ya que hay una fuente de error algo mayor, proveniente de $C'(\lambda_{exc.} = 488 \text{ nm})$, que a su vez proviene de un ajuste lineal estimado por Matthews y Pimenta (1998) [31]

4.2.2. Rayos X

De la experiencia de RX realizada con el sobrenadante se obtuvo la Fig.19a. En la cual, al ser comparada con la Fig.19b, es fácil reparar en la gran similitud del este patrón con el obtenido por Shi-Jia *et al.*(2013) [32] del GO, y la gran diferencia con el patrón del grafito. Por tanto se puede concluir, que el sobrenadante se trata de estructura tipo óxido de grafito en su mayoría. Siendo esto último consistente con la presencia de CQDs, que tenían una estructura de GO pero con tamaño nanométrico.

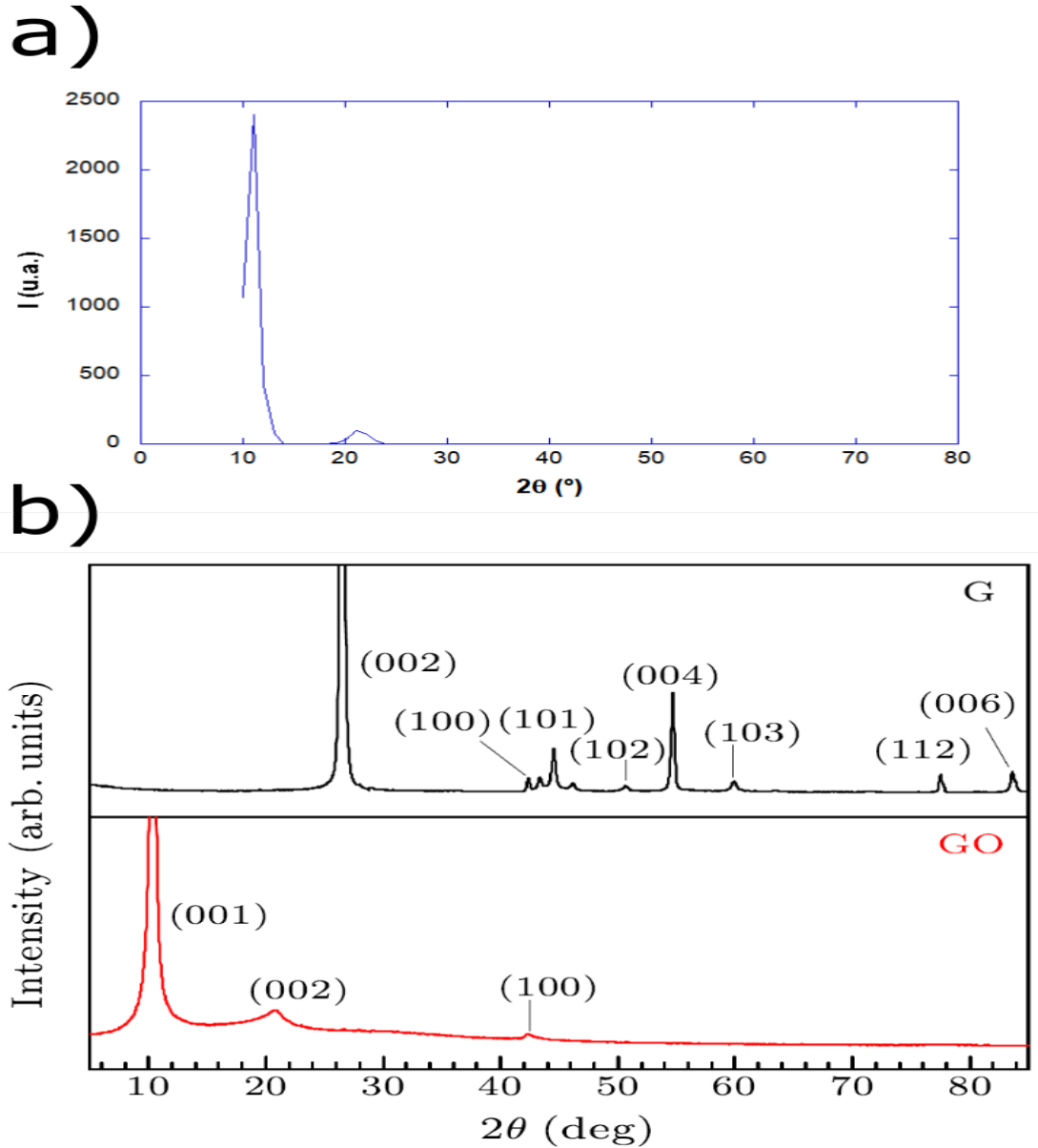


Figura 19: (a) Se muestra el patrón de difracción de RX del sobrenadante (línea continua azul). (b) Se muestran los patrones de difracción de RX del grafeno y del GO obtenidos por Shi-Jia *et al.*(2013) [32].

4.2.3. Luminiscencia

A continuación, se adjunta el mapa de luminiscencia obtenido del sobrenadante disuelto en agua.

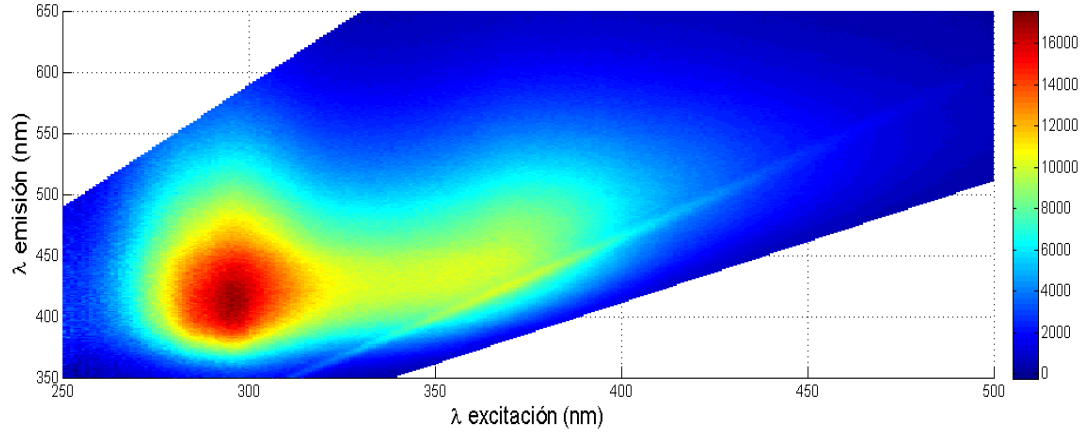


Figura 20: Se muestra el mapa de emisión-excitación obtenido del sobrenadante disuelto en agua.

También se ha medido el mapa de luminiscencia del fondo para su discriminación visual en el mapa anterior.

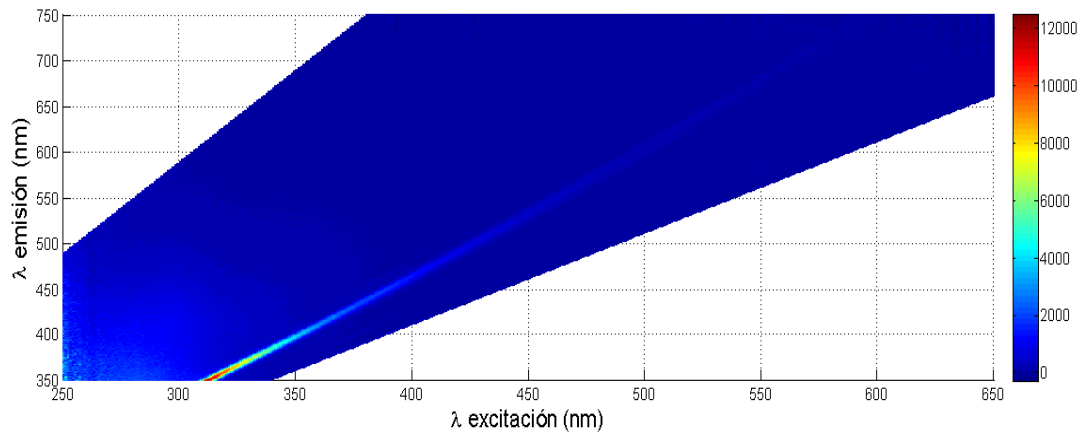


Figura 21: Mapa de emisión-excitación del fondo (agua).

Además, se puede determinar mediante una estimación que el fondo visualizado se trata de agua. De esta manera, si:

El número de ondas se define como $\bar{\nu} = 1/\lambda$. El centro del pico en un espectro Raman suele ser de aproximadamente $\nu_{H_2O} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ [33], por lo que la luz dispersada sale con

$$\bar{\nu}_{disp} = 1/(\lambda_{exc.}) - 1/(\lambda_{H_2O})$$

Con luz excitada a $\lambda_{exc.} = 310 \text{ nm}$ se ha registrado intensidad en el fondo a una cierta $\lambda_{disp.}$, la cual se debe predecir mediante este sencillo cálculo si se trata del agua.

Pasando $\lambda_{exc.}$ a número de ondas:

$$\bar{\nu}_{disp} = (32258 - 3430) \text{ cm}^{-1} = 28828 \text{ cm}^{-1}$$

Resultando en $\lambda_{disp.} = 346 \text{ nm}$

Y si hago lo mismo en otro punto distante del fondo, como $\lambda_{exc.} = 350 \text{ nm}$ obtengo:

$$\bar{\nu}_{disp} = (28571 - 3430) \text{ cm}^{-1} = 25141 \text{ cm}^{-1}$$

Resultando en $\lambda_{disp.} = 398 \text{ nm}$

Ambos resultados son compatibles con la $\lambda_{disp.}$ visualizada en el espectro del fondo, con lo que se puede concluir de que dicho espectro corresponde al agua.

Como se ha nombrado en el apartado de propiedades ópticas de los CQDs, estos poseen un solo máximo de emisión, desconociéndose el mecanismo exacto de PL. Una vez distinguido el fondo en la Fig. 20, se tiene un solo pico con un máximo ubicado en $\lambda_{exc.} = 297 \text{ nm}$ y $\lambda_{disp.} = 414 \text{ nm}$. Lo cual es compatible con el único máximo observado en la literatura.

Para su comparación respecto a los espectros de excitación obtenidos por Dong *et al.* (2014) [1], mostrados en la Fig. 22b, se han representado los espectros de excitación para $\lambda_{exc.}$ de 300, 380 y 420 nm, los cuales se muestran en la Fig. 22a.

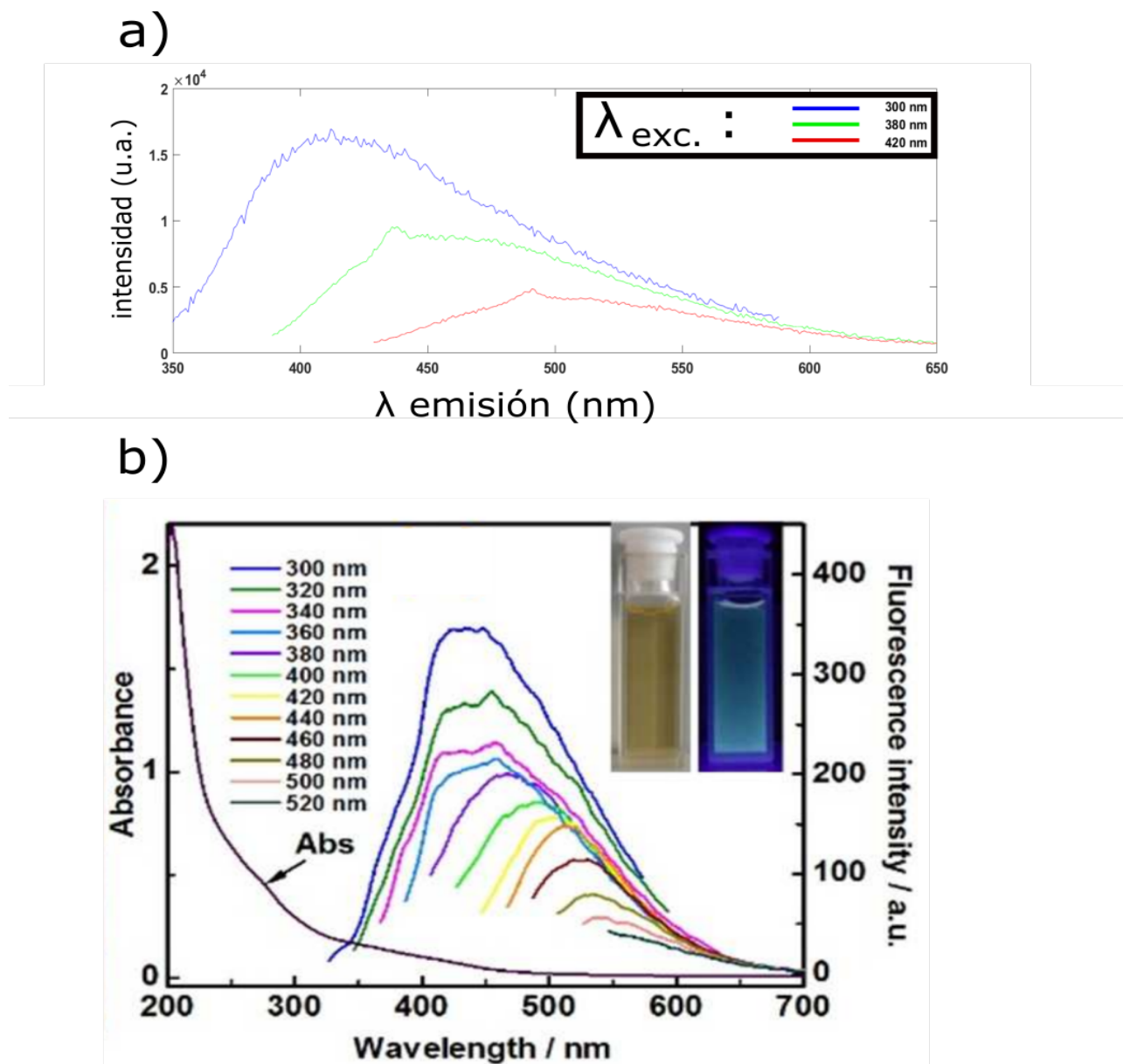


Figura 22: (a) Se han obtenido espectros de excitación para $\lambda_{exc.}$ de 300 (línea azul), 380 (línea verde) y 420 nm (línea roja). (b) Se muestran espectros de excitación para incrementos progresivos de $\lambda_{exc.}$ desde 280 a 520 nm. Los espectros correspondientes a $\lambda_{exc.}$ de 300, 380 y 420 se muestran con líneas de color azul, amarillo y ocre respectivamente. Adaptado de [1].

En ambas Fig.22a y 22b, se observa la misma tendencia, del máximo de intensidades de los picos, de corrimiento al rojo según aumenta la longitud de onda de excitación $\lambda_{exc.}$ tal y como se mencionó en el apartado de las propiedades ópticas de los CQDs. Es importante realizar en la Fig.22a discriminación visual corroborada anteriormente, por tanto se ignoran los pequeños picos que aparecen en esta última figura con $\lambda_{exc.}$ igual a 380 y a 420, quedando así los máximos respectivos a unos 470 y 510 nm de $\lambda_{disp.}$ aproximadamente. Estos últimos son compatibles con los máximos observados en los espectros para las mismas $\lambda_{exc.}$ en la Fig.22b. También, lo es el máximo observado con $\lambda_{exc.} = 300$ nm en la Fig.22a, en el cual no aparece el fondo, y cuyo máximo se encuentra ubicado $\lambda_{disp.} = 412$ nm aproximadamente.

4.3. Parte decantada

4.3.1. Rayos X

En la Fig.23 se muestra el patrón de difracción por RX obtenido de la parte decantada, y además, en la misma gráfica se tiene el patrón simulado del cuarzo (desplazado hacia arriba para que se pueda comparar las posiciones de los picos) [34]. Cabe destacar que se han representado las raíces cuadradas de las intensidades de ambos patrones para magnificar los valores pequeños de las intensidades y así comparar también sus picos, los cuales no se verían normalmente. Se puede observar que ambos patrones coinciden en varios de sus picos, sobre todo en los más intensos. Por lo que se puede concluir que la parte decantada está compuesta en su mayoría por cuarzo. Este resultado no es muy sorprendente, puesto que el cuarzo es una de las rocas más frecuentes de la corteza terrestre y es componente fundamental de las arenas del río, por lo que es natural que en las inundaciones se fuera depositando y acabara agregándose para formar la roca visualizada de color gris.

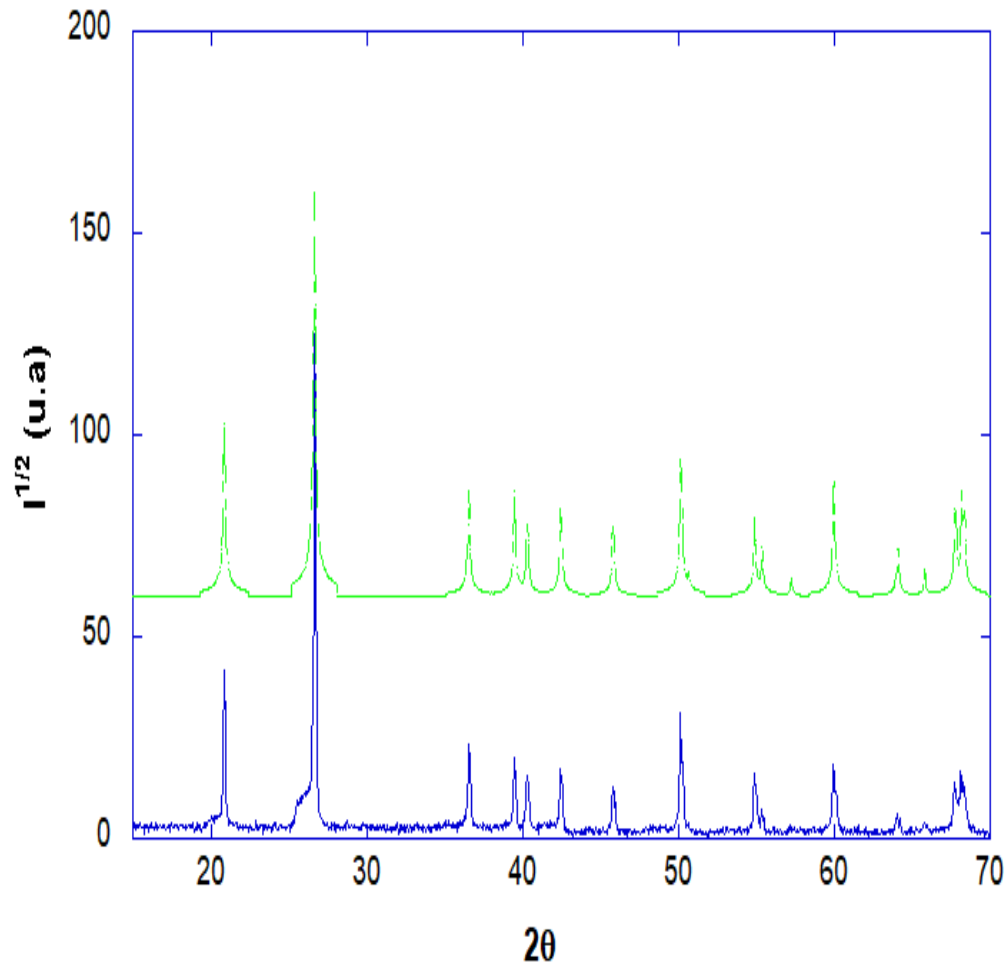


Figura 23: Se muestra el patrón de difracción de RX de la parte decantada de la muestra natural (línea continua azul), con la raíz cuadrada de la intensidad para engrandecer los valores pequeños. Además, se muestra desplazado en intensidades, el patrón de RX simulado del cuarzo (línea discontinua verde). Este último obtenido de la referencia [34].

4.4. Parte centrifugada

4.4.1. Rayos X

Los limos pesados suponen la muestra que se ha quedado en la parte inferior al centrifugar. En la Fig.24, su difractograma ha sido comparado con los del cuarzo y el grafito.

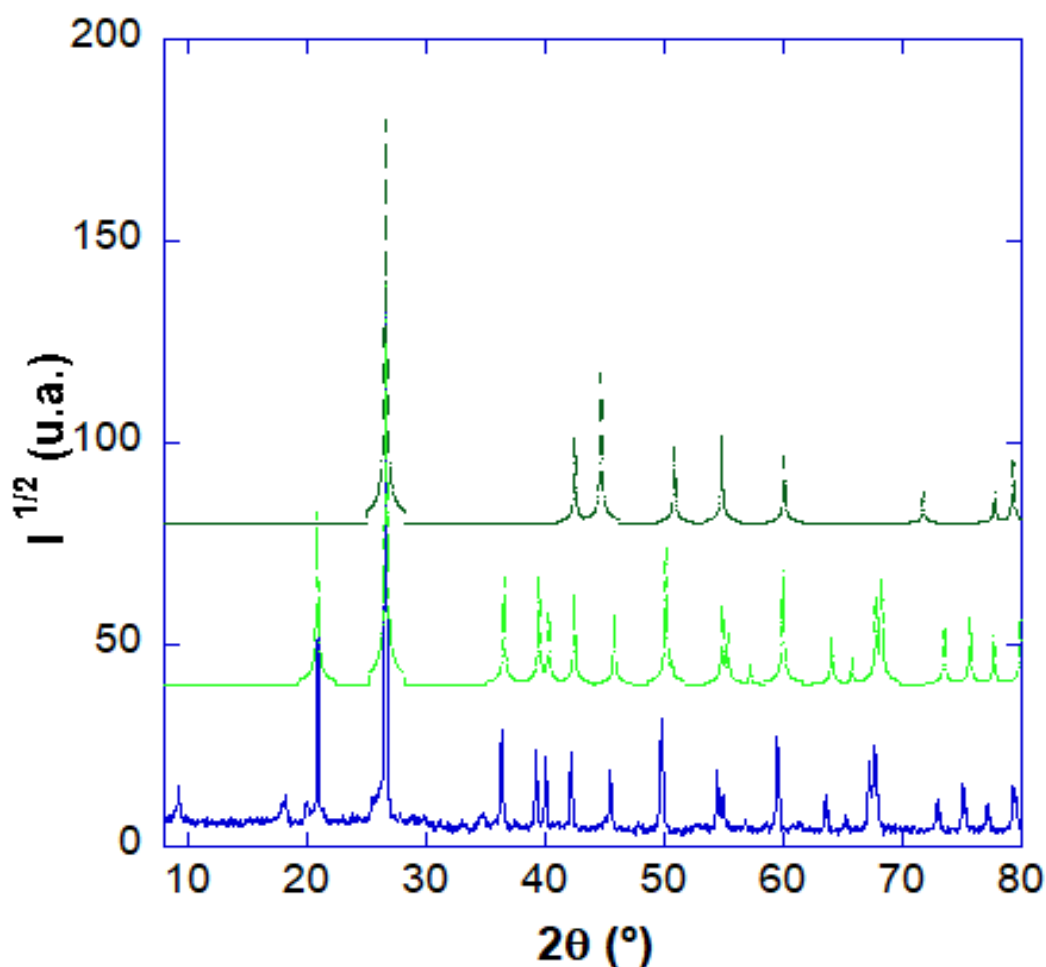


Figura 24: Se muestra el patrón de difracción de RX de los limos pesados (línea continua azul), con la raíz cuadrada de la intensidad para engrandecer los valores pequeños. Además, se muestran desplazados en intensidades, el patrón de RX simulado del cuarzo (línea discontinua verde) y el patrón del grafito (línea discontinua negra). Las simulaciones del cuarzo y el grafito han sido obtenidos de las referencias [34] y [35] respectivamente.

Estos difractogramas conducen a que se tiene presente tanto el cuarzo como el grafito en los limos pesados, ya que muchos de sus picos intensos tienen una posición parecida. No tienen por qué coincidir exactamente sus posiciones ya que hay muchos factores que generan un desplazamiento de los mismos. El cuarzo proveniente de la parte inorgánica arcillosa y el grafito del carbón bituminoso, que ha quedado prácticamente intacto en cuanto a microestructura ya que se ha usado un método de digestión muy débil

en la preparación.

Además, en la Fig. 25, se ha comparado con el de una arcilla común en sedimentos y en rocas sedimentarias arcillosas, la illita [36]. Esta comparación está incentivada por el hecho de que su huella en un difractograma es característica de la mayoría de arcillas.

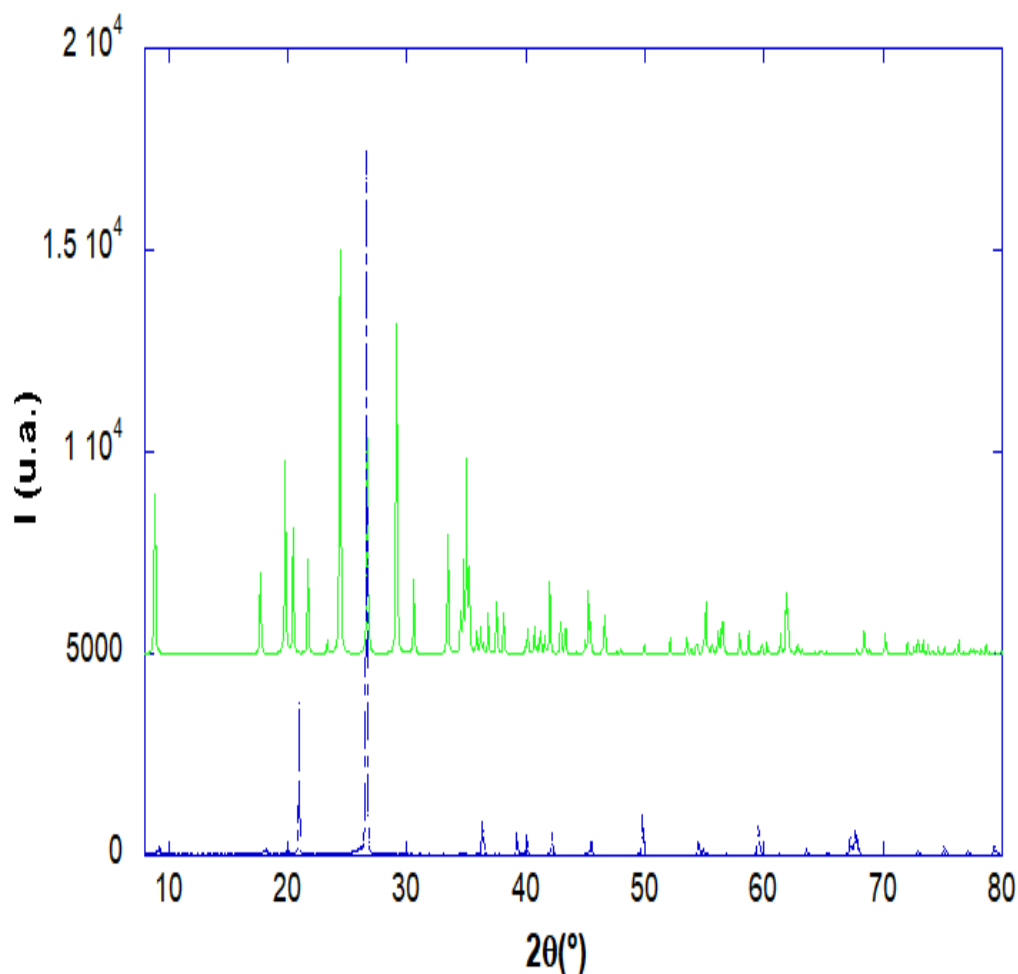


Figura 25: Se muestra el patrón de difracción de RX de los limos pesados (línea continua azul), con la raíz cuadrada de la intensidad para engrandecer los valores pequeños. Además, se muestra desplazado en intensidades, el patrón de RX simulado de la illita (línea discontinua verde). Este último obtenido de la referencia [36].

La illita coincide en ciertas posiciones de sus picos con el de los limos pesados, aunque no las suficientes como para constatar su presencia en la muestra, se destaca la coincidencia de las posiciones de los picos a 10° , siendo característico de la gran distancia entre planos de la gran mayoría de las arcillas, también la coincidencia de los siguientes picos a bajo ángulo vistos usualmente en difractogramas de arcillas, concluyéndose así su presencia. Cabe recordar que la caracterización de la parte inorgánica no es un objetivo importante en este trabajo.

Por otra parte, los limos ligeros suponen la muestra que se ha quedado en la parte superior al centrifugar. Los difractogramas de los limos ligeros y los pesados, resultaron prácticamente idéntico, con lo que lleva a las mismas conclusiones anteriores (ver Fig.26).

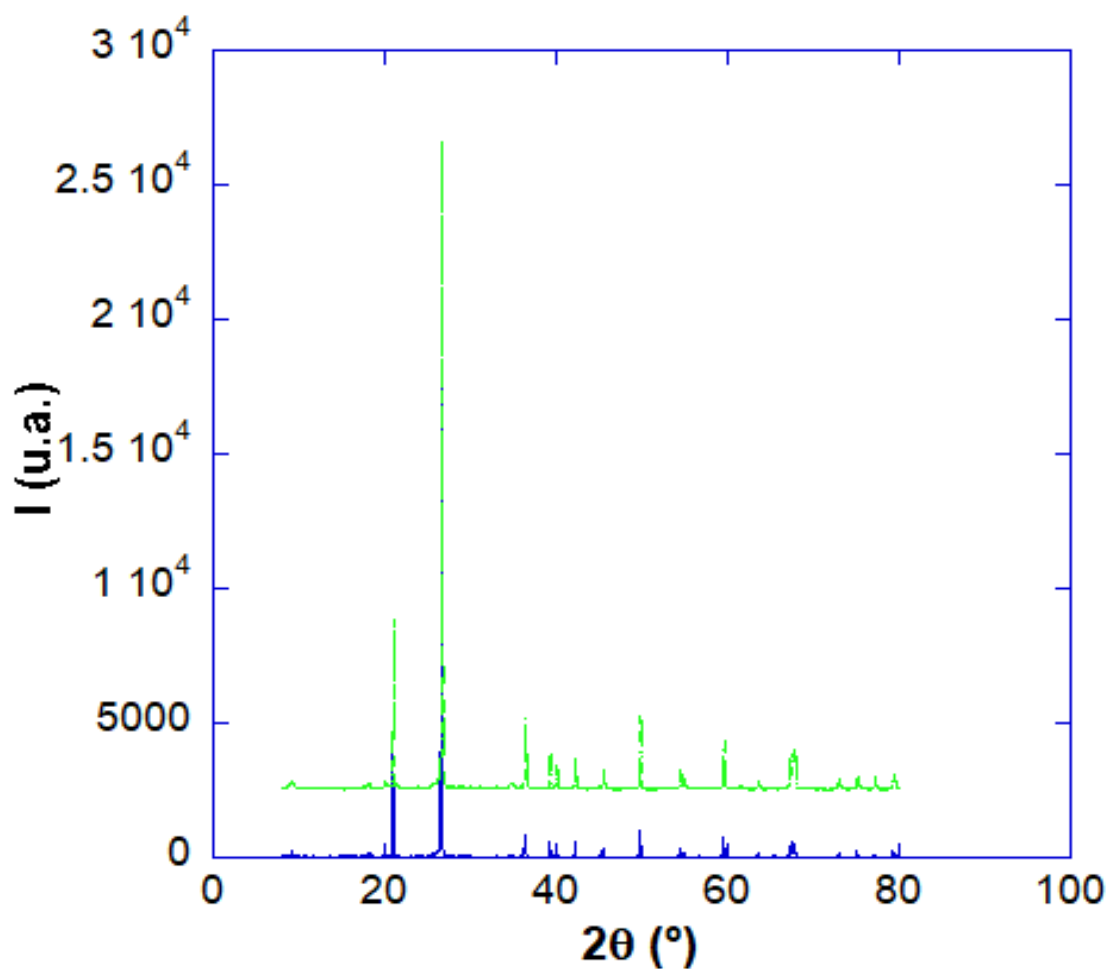


Figura 26: Se muestra el patrón de difracción de RX de los limos pesados (línea discontinua azul). Además, se muestra desplazado en intensidades, el patrón de RX simulado de los limos ligeros (línea continua verde).

5. Conclusiones

Se ha estudiado una roca, compuesta por una parte inorgánica y otra carbonosa, de origen geológico, proveniente de las repetidas inundaciones de una zona boscosa ubicada en una cuenca hidrográfica, caracterizando dichas partes, con el motivo principal de la búsqueda de nanoestructuras de carbono. Esto último ha llevado a la determinación absoluta de la presencia de CQDs, mediante un método sencillo y poco disgestivo (a diferencia de otros tratamientos con ácidos mucho más fuertes). Con esto, se procedió a la liberación de compuestos nanoestructurados (ya presentes previamente en la muestra) posiblemente atrapados entre en planos o en granos de arcillas.

- Mediante espectroscopía Raman, el cual muestra una huella típica de CQDs, y difracción por rayos X se llega a la constatación de estructuras de grafito amorfo presentes en el sobrenadante. Además, su mera presencia en el sobrenadante lo hace candidato a CDs, pues solo quedan flotando en el agua estructuras nanométricas menos densas que el agua.
- La presencia de un pico pronunciado en el mapeado de emisión-excitación asegura la identidad de estos CQDs.
- Finalmente, se caracteriza también la parte restante de la muestra, esta es la parte que ha quedado depositada al centrifugar, de ahí se identifica a la parte decantada como cuarzo en su mayoría, y a la parte centrifugada que queda depositada más arriba, que a su vez conforman los limos ligeros y pesados, estos devuelven un patrón de difracción muy similar, siendo compatible con la presencia del carbón bituminoso y de las de una gran variedad de arcillas, además del cuarzo ya mencionado.

6. Apéndice

■ Errores

Para el cálculo de la desviación estándar se usa la ecuación (de forma indirecta mediante un programa) [37] (p.50).:

$$SD = \sqrt{\frac{\chi^2}{n-p} C_{kk}^{-1}}$$

donde n-p supone el número de grados de libertad, con C_{kk}^{-1} una matriz dada por:

$$C_{jk} = \sum_{i=1}^n w_i \frac{\partial f}{\partial a_j} \frac{\partial f}{\partial a_k}$$

con w_i los pesos [37] (p.47).

Referencias

- [1] Yongqiang Dong, Jianpeng Lin, Yingmei Chen, Fengfu Fu, Yuwu Chi, and Guonan Chen. Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals. *Nanoscale*, 6:7410–7415, 2014. (Citado en páginas 1, 10, 11, 13, 14 y 29.)
- [2] Horacio Javier Salavagione, Gerardo Martínez, and Marián A. Gómez. Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties. *J. Mater. Chem.*, 19:5027–5032, 2009. (Citado en página 1.)
- [3] Vanessa Guriérrez Cano, Fernando Rodríguez, Jesus Gonzalez, and Vanesa Díaz. Thermal degradation of hydrophobic graphite-based thin film nano-coatings observed by raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 648, 12 2017. (Citado en página 1.)
- [4] Rakesh B. Mathur, Bhanu P. Singh, and Shailaja Pande. *Carbon Nanomaterials: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Taylor & Francis Ltd, London, 2016;2017. (Citado en páginas 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13.)
- [5] Shelja Sharma, Ahmad Umar, Swati Sood, Surinder K. Mehta, and Sushil K. Kansal. Photoluminescent c-dots: An overview on the recent development in the synthesis, physiochemical properties and potential applications. *Journal of alloys and compounds*, 748:818–853, 2018. (Citado en páginas 1 y 12.)
- [6] Ruquan Ye, Changsheng Xiang, Jian Lin, Zhiwei Peng, Kewei Huang, Zheng Yan, Nathan P. Cook, Errol L. G. Samuel, Chih-Chau Hwang, Gedeng Ruan, Gabriel Ceriotti, Abdul-Rahman O. Raji, Angel A. Martí, and James M. Tour. Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature communications*, 4(1):2943, 2013. (Citado en páginas 1 y 15.)
- [7] Lingling Li, Gehui Wu, Guohai Yang, Juan Peng, Jianwei Zhao, and Jun-Jie Zhu. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale*, 5:4015–4039, 2013. (Citado en página 1.)
- [8] Juan Manuel Díez Tascón. Materiales de carbono: estructuras y formas. *Sociedad Española de Óptica*, 2007. (Citado en páginas 3, 4 y 7.)
- [9] Pablo Solís Fernández. *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno*. PhD thesis, Universidad de Oviedo, <http://hdl.handle.net/10651/12792> (consultado el 05-08-2020), 2011. Tesis 2011-011. (Citado en páginas 3, 5 y 6.)
- [10] Neil W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976. (Citado en página 4.)
- [11] H. Lipson and A. R. Stokes. A New Structure of Carbon. *Nature*, 149(3777):328, March 1942. (Citado en página 4.)
- [12] J. D. Bernal. The Structure of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 106(740):749–773, December 1924. (Citado en página 4.)
- [13] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51(1):1–186, January 2002. (Citado en página 4.)
- [14] A. Timoshevskii, S. Kotrechko, and Yu Matviychuk. Atomic structure and mechanical properties of carbyne. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 91(24), 2015. (Citado en página 5.)
- [15] Alberto Bianco, Hui-Ming Cheng, Toshiaki Enoki, Yury Gogotsi, Robert Hurt, Nikhil Koratkar, Takashi Kyotani, Marc Monthieux, Chong Park, Juan Tascon, and Jin Zhang. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65:1–6, 12 2013. (Citado en páginas 8 y 14.)

- [16] Stuart Chalk and Leah McEwen. The iupac gold book. *Chemistry International*, 39, 01 2017. (Citado en páginas 9 y 12.)
- [17] Xin T. Zheng, Arundithi Ananthanarayanan, Kathy Q. Luo, and Peng Chen. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 11(14):1620–1636, 2015. (Citado en páginas 10, 11, 12 y 13.)
- [18] Shihai Miao, Kang Liang, Junjie Zhu, Bai Yang, Dongyuan Zhao, and Biao Kong. Hetero-atom-doped carbon dots: Doping strategies, properties and applications. *Nano today*, 33:100879, 2020. (Citado en página 12.)
- [19] B.J. Arnold. *The Coal Handbook: Vol. 1: Towards Cleaner Production - Coal Production*. Elsevier Ltd, 01 2013. (Citado en página 14.)
- [20] based on work of User:Pavlina2.0 Moxfyre. Energía molecular y efecto raman, 18-09-2019. [Web; accedido el 08-10-2020]. (Citado en página 17.)
- [21] diseñado por Theme Freesia Nanophoton corp. Basic of raman scattering, 2020. [Web; accedido el 08-10-2020]. (Citado en página 18.)
- [22] HORIBA. Detectores espectroscópicos, 2020. [Web; accedido el 08-10-2020]. (Citado en página 18.)
- [23] Center for Solid State and New Materials. Jobin yvon t64000 raman spectrometer, 2020. [Web; accedido el 08-10-2020]. (Citado en página 18.)
- [24] GRUPO DE ALTAS PRESIONES Y ESPECTROSCOPIA. Equipamiento espectroscopia raman, 2020. [Web; accedido el 08-10-2020]. (Citado en página 19.)
- [25] GRUPO DE ALTAS PRESIONES Y ESPECTROSCOPIA. Espectrómetro flsp 920 edinburgh inst., 2020. [Web; accedido el 14-10-2020]. (Citado en página 20.)
- [26] Edinburgh Instruments'. Productos, actualizaciones de fls920, 2020. [Web; accedido el 14-10-2020]. (Citado en página 20.)
- [27] Marina Teresa Candela de Aroca, Fernando Aguado Menéndez, and Universidad de Cantabria. Facultad de Ciencias. *Resolución de la estructura cristalina del paracetamol en base a la difracción de rayos X en polvo: Crystal structure determination of paracetamol by powder X-ray diffraction*. PhD thesis, 2017. (Citado en página 21.)
- [28] Ado Jorio. Raman spectroscopy in graphene-based systems: Prototypes for nanoscience and nanometrology. *ISRN nanotechnology*, 2012:1–16, 2012. (Citado en páginas 23, 24 y 25.)
- [29] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. 2013. (Citado en páginas 23 y 24.)
- [30] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review. B, Condensed matter*, 61(20):14095–14107, 2000. (Citado en páginas 24 y 25.)
- [31] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. Endo. Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. *Physical review. B, Condensed matter*, 59(10):R6585–R6588, 1999. (Citado en página 25.)
- [32] Shi-Jia Mu, Yu-Chang Su, Li-Hua Xiao, Si-Dong Liu, Te Hu, and Hong-Bo Tang. X-ray diffraction pattern of graphite oxide. *Chinese physics letters*, 30(9):096101, 2013. (Citado en página 26.)
- [33] B. M. Auer and J. L. Skinner. Ir and raman spectra of liquid water: Theory and interpretation. *The Journal of Chemical Physics*, 128(22):224511, 2008. (Citado en página 27.)
- [34] Levien *et al.* Structure and elastic properties of quartz at pressure $p = 1$ atm, 1980. Código en la base de datos amcsd: 0000789. [Web; accedido el 14-10-2020]. (Citado en páginas 30 y 31.)

- [35] Pauling L Kuresh J S. The problem of the graphite structure, 1950. Código en la base de datos amcsd: 0000049. [Web; accedido el 14-10-2020]. (Citado en página 31.)
- [36] Drits *et al.* Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadonite, 2010. Código en la base de datos amcsd: 0005015. [Web; accedido el 14-10-2020]. (Citado en página 32.)
- [37] J. R. Wolberg. Data analysis using the method of least squares: Extracting the most information from experiments. 2005. (Citado en página 35.)